



Développement de nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires

Latifa Houf

► To cite this version:

Latifa Houf. Développement de nanocomposites à propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires. Autre. Université de Grenoble, 2011. Français. NNT : 2011GRENA021 . tel-00686925

HAL Id: tel-00686925

<https://theses.hal.science/tel-00686925>

Submitted on 11 Apr 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : Sciences pour l'ingénieur

Arrêté ministériel : 7 août 2006

Présentée par

Latifa HOUF

Thèse dirigée par **Didier ROUXEL** et
codirigée par **Yannick MUGNIER**

préparée au sein du **Laboratoire SYMME**
dans l'**École Doctorale Sciences et ingénierie des systèmes,
de l'environnement et des organisations**

Développement de Nanocomposites à Propriétés Piézoélectriques et Optiques non-linéaires

Thèse soutenue publiquement le **28 Octobre 2011**,
devant le jury composé de :

Madame Marie-José STEBE

Directrice de recherche, Université Henri Poincaré, Nancy, Rapporteur

Monsieur Patrice BOURSON

Professeur des Universités, Université Paul Verlaine, Metz, Rapporteur

Madame Cécile COUSTAL

Docteur, Plastipolis, Membre

Madame Christine GALEZ

Professeur des Universités, Université de Savoie, Membre

Monsieur Didier ROUXEL

Maître de Conférences-HDR, Université Henri Poincaré, Nancy, Directeur de thèse

Monsieur Yannick MUGNIER

Maître de Conférences, Université de Savoie, Directeur de thèse



À ma maman Naïma et à mon papa Mohamed,
pour votre affection, compréhension et sacrifices.

Remerciement

C'est d'abord avec plaisir que je tiens à remercier Yannick MUGNIER, mon directeur de thèse, pour avoir guidé et soutenu ce travail avec dévotion et enthousiasme. Je souhaite le remercier aussi pour sa gentillesse ainsi que pour le temps, la patience et la liberté qu'il m'a accordés tout au long de ces années de thèse.

Je souhaite remercier particulièrement Didier ROUXEL, Maître de conférences à l'Université Henri Poincaré (Nancy) pour avoir encadré ces travaux de recherche. Je le remercie aussi pour sa disponibilité ainsi que pour son hospitalité lors des séjours que j'ai effectués dans son groupe.

Cette thèse a été financée par le pôle de plasturgie Plastipolis dans le cadre d'un contrat Cifre, je tiens à remercier Patrick VUILLERMOZ, Directeur Général de Plastipolis ainsi que Charlotte THEVENET, Directrice de programmes R&D chez Plastipolis, pour m'avoir donné l'opportunité de réaliser ce travail ainsi que pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce sujet de recherche.

J'adresse mes remerciements à Marie-José STEBE, Directrice de recherche (Université Henri Poincaré, Nancy), et à Patrice BOURSON, Professeur des Universités (Université Paul Verlaine, Metz) pour avoir accepté d'évaluer ce travail.

Je remercie également Christine GALEZ, Professeur des Universités (Université de Savoie), d'avoir présidé mon jury ainsi que Cécile COUSTAL, Chargée de projets R&D chez Plastipolis, d'avoir accepté le rôle d'examineur. Je tiens à les remercier aussi pour leurs contributions, leurs investissements ainsi que leurs précieux conseils.

Je souhaite remercier aussi Ronan LE-DANTEC, Professeur des Universités (Université de Savoie), qui m'a initié à la technique de la Diffusion Hyper Rayleigh, et dont la contribution et les conseils ont été précieux pendant la réalisation de ce travail.

L'avancement de ce projet a été suivi par un comité composé des industriels suivants : Schneider Electric, AKEO⁺, SISE, CDS et ERCE. Je voudrais les remercier vivement pour l'intérêt qu'ils ont porté à ce projet ainsi que pour leurs remarques et leurs suggestions qui m'ont permis de progresser.

Remerciement

J'adresse mes remerciements également à Jean Christophe MARTY dont la contribution m'a été utile.

J'ai une pensée aussi à toutes les personnes qui ont rendu ce travail possible et qui ont contribué à sa réalisation.

Enfin, je voudrais exprimer toute ma gratitude à mes parents, Naïma et mohamed, d'avoir cru et vécu cette aventure avec moi, d'être toujours prêts à m'écouter et à me soutenir moralement et financièrement, ce travail est aussi le leur. Je remercie chaleureusement Imane, Salah-Eddine, Sami, Sarah et Anass pour leur amour et leur soutien. Je leur souhaite une vie épanouissante, passionnante et heureuse.

Latifa HOUF

Table des matières

Introduction	1
Chapitre 1: Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés optiques non linéaires	6
Introduction	7
1 Piézoélectricité et matériaux piézoélectriques	7
1.1 Les matériaux diélectriques.....	7
1.2 La piézoélectricité	10
2 Introduction à l'optique non linéaire	17
3 Principales familles de nanoparticules	21
3.1 Nanoparticules organiques	21
3.2 Nanoparticules inorganiques	23
4 Les matrices polymères.....	25
5 Elaboration des nanocomposites polymères	27
6 Exemples d'applications des nanocomposites polymères.....	36
6.1 Applications industrielles	36
6.1.1 Optique et optoélectronique	36
6.1.2 Eléments de structure	37
6.1.3 Propriétés de barrière chimique.....	38
6.1.4 Réduction de l'inflammabilité.....	38
6.1.5 Amélioration de la conductivité électrique	39
6.2 Applications biomédicales	39
6.3 Nanocomposites piézoélectriques	41
7 Choix des matériaux pour la réalisation d'un nanocomposite piézoélectrique à propriétés optiques non linéaires.....	43
7.1 Pourquoi le PMMA	43
7.2 Pourquoi le PTMPTA.....	44

Table des matières

7.3 Pourquoi l'iodate de fer.....	45
Chapitre 2: La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art.....	47
Introduction	48
1 Généralités sur les tensioactifs	51
2 Formation et stabilité d'une microémulsion.....	57
3 Comportement des phases des systèmes tensioactif / eau / phase organique.....	60
4 Synthèse de nanocristaux par voie micellaire	68
5 Techniques expérimentales	75
5.1 Diffusion dynamique de lumière	75
5.2 Diffusion Hyper-Rayleigh (HRS)	76
5.3 Spectrophotométrie UV-Visible.....	78
5.4 Microscopie électronique à transmission (TEM)	79
5.5 Diffraction des rayons X	81
Chapitre III: Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer.....	83
Introduction	84
1 Protocole expérimental.....	87
1.1 Produits chimiques	87
1.2 Mode opératoire	88
1.3 Etude préliminaire	89
2 Cinétique de la réaction de co-précipitation par spectroscopie d'absorption UV-visible.....	96
3 Suivi in-situ de la cristallisation et de la croissance d'iodate de fer par diffusion hyper-Rayleigh	104
Conclusion du chapitre.....	115
Chapitre IV: Elaboration de nanocomposites polymères.....	116
Introduction	117
1 Simulation matériaux	120

Table des matières

Introduction	120
1.1 Les différents modèles	122
1.2 Résultats et discussions	125
1.2.1 Comparaison des modèles	125
1.2.2 Effet d'une distribution d'orientation.....	128
1.2.3 Optimisation de la réponse piézoélectrique en fonction des propriétés matériaux ..	128
Conclusions	132
2 Synthèse de nanocristaux en microémulsions à base de MMA	133
2.1 Stabilité des systèmes ternaires à base de MMA	133
2.1.1 Avec l'AOT	133
2.1.2 Avec le Marlophen NP12	134
3 Préparation et orientation des films nanocomposites à matrice PMMA/ PTMPTA	141
3.1 Préparation des échantillons.....	141
3.2 Orientation des films nanocomposites	144
4 Caractérisation des propriétés des films nanocomposites	145
4.1 Caractérisation des propriétés piézoélectriques	145
4.1.1 La piézométrie.....	145
4.1.2 La Vibrométrie	147
4.2 Caractérisation des propriétés ONL	154
4.2.1 La technique des franges de Maker	154
4.2.2 Les mesures	156
4.3 Caractérisation des propriétés élastiques.....	158
4.3.1 La spectrométrie Brillouin.....	158
4.3.2 Les résultats.....	160
Conclusion du chapitre.....	166
Conclusions générales et perspectives	167
Références	173

Introduction

L'élaboration de nouveaux matériaux hybrides combinant des composés organiques et inorganiques dans un but d'amélioration de leurs propriétés est un défi qui existe depuis toujours. Le bleu de maya est un des remarquables exemples de matériaux de synergie qui combine à la fois la couleur du pigment organique, l'indigo, et la résistance de la matrice inorganique, la palygorskite [1]. Ce matériau hybride a été découvert par hasard autour de 800 av. J-C dans la Mésoamérique où il était utilisé comme colorant dans l'art précolombien sur les sculptures et les fresques murales (Fig. 1). Le bleu de maya est un exemple de matériau nanocomposite qui présente d'excellentes propriétés vis-à-vis des acides, des bases et contre la biodégradation [1]. Ce matériau hybride est constitué d'une matrice inorganique chargée par du pigment organique, par contre ce travail s'intéresse aux matériaux organiques chargés par des particules inorganiques.



Figure1 : Peinture murale utilisant le « bleu Maya » [1]

Les nanocomposites sont des matériaux qui comportent une phase dispersée dont les particules ont au moins une des trois dimensions de l'ordre d'un nanomètre (10^{-9} mètre) ou quelques dizaines de nanomètres au maximum [2, 3, 4, 5]. Grâce aux effets de surface et/ou de taille engendrés par la miniaturisation des charges, les nanocomposites peuvent présenter des propriétés améliorées par rapport aux composites classiques telles que la conductivité électrique [6], la résistance mécanique [7], ainsi que diverses propriétés optiques [8, 9, 10, 11]

Introduction

liées à l'ajout de nanoparticules de taille inférieures aux longueurs d'onde du visible (380-780 nm). La taille des charges permet par ailleurs au matériau de conserver ses propriétés optiques de départ (la transparence, par exemple) ainsi qu'un bon état de surface. Les nanocomposites offrent ainsi de nombreuses perspectives pour de nouvelles applications dans des domaines aussi variés que les capteurs [12], la microélectronique [13], l'optique non linéaire et la photonique [1].

Ce travail de thèse s'inscrit dans un projet de recherche industriel intitulé « NANOcomposites à Propriétés Optiques non-linéaire et Piézoélectriques » (NANO-POP) qui témoigne de cette activité croissante dans le domaine des nanocomposites. Ce projet, soutenu par l'ANR, présente Schneider Electric S.A. et Piezotech S.A.S. comme partenaires industriels. Il est aussi labellisé et soutenu par les pôles de compétitivité PLASTIPOLIS depuis 2007 et MATERALIA depuis 2008. Il implique trois laboratoires académiques : le SYMME (laboratoire Systèmes et Matériaux pour la Mécatronique, Université de Savoie), l'IJL (l'Institut Jean Lamour, Université Henri Poincaré, Nancy) et le SRSMC (Laboratoire de Structure et Réactivité des Systèmes Moléculaires Complexes, Université Henri Poincaré).

L'objectif de ce projet est le développement de matériaux hybrides organiques-inorganiques nanostructurés pour des applications en piézoélectricité (capteurs-transducteurs) et en optique non-linéaire afin de proposer une alternative aux cristaux massifs (tel que LiNbO_3) pour lesquels les étapes de synthèse, de mise en forme et de micro-structuration restent couteuses et délicates. Pour atteindre cet objectif, une dispersion homogène des nanoparticules ainsi qu'un contrôle de leur orientation dans la matrice polymère doivent être réalisés (Fig. 2).

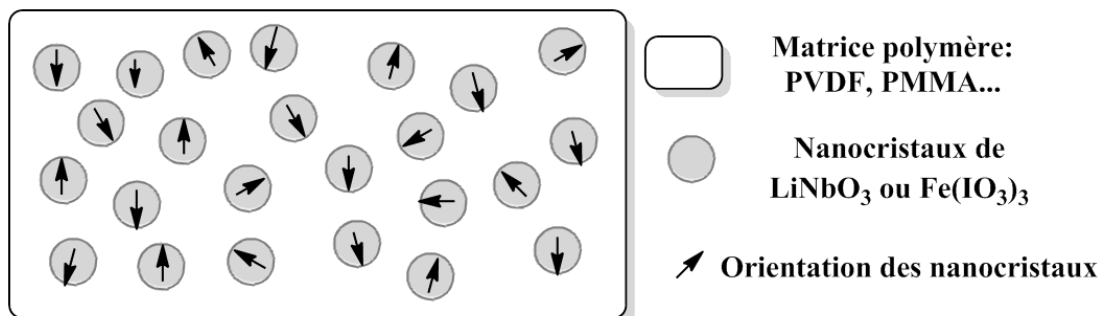


Figure 2 : Exemple de structure d'un composite chargé en nanocristaux polaires inorganiques non orientés

Introduction

Pour cela, l'utilisation de deux types de nanomatériaux est envisagée. Le premier est le niobate de lithium (LiNbO_3) qui a été synthétisé dès 2008 au laboratoire SRSMC sous forme cristalline avec une taille nanométrique strictement contrôlée. Son équivalent massif présente en termes de piézoélectricité et d'optique non linéaire des propriétés reconnues et appréciées dans de nombreuses applications. Le deuxième cristal d'intérêt, qui est élaboré au laboratoire SYMME à Annecy, est l'iodate de fer ($\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$). Ses propriétés optiques non-linéaires ont déjà été démontrées à l'échelle nanométrique et la structure cristalline de l'iodate de fer permet aussi d'envisager d'intéressantes propriétés piézoélectriques.

La taille nanométrique des cristaux est supposée conduire, d'une part, à de nouvelles propriétés qui ne peuvent être envisagées avec des inclusions de taille micrométrique telles que la transparence, de nouvelles propriétés acoustiques, une augmentation de la réponse piézoélectrique et une contribution particulière des effets de surface sur les propriétés optiques et mécaniques. D'autre part, les matrices polymères sont choisies pour leur simplicité d'utilisation et de production, leur coût relativement faible, leur versatilité et leur facilité de mise en forme.

Le projet NANO-POP est divisé en quatre grandes étapes, trois d'entre elles étant menées en parallèle :

- la synthèse de nanoparticules diélectriques polaires d'iodate de fer $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ et de niobate de lithium LiNbO_3 avec une taille contrôlée de quelques dizaines de nanomètres,
- le contrôle de la dispersion de ces nanocristaux dans des matrices polymères, nécessitant probablement une étape de fonctionnalisation et le contrôle de l'orientation des nanocomposites,
- l'étude des propriétés physiques résultantes (mécaniques, acoustiques, diélectriques, piézoélectriques et optiques) du nanocomposite en fonction de la taille des nanocristaux, de leur concentration et de la fonctionnalisation,
- la réalisation de prototype en vue d'applications développées avec les entreprises Piezotech S.A.S. et Schneider Electric S.A.

Introduction

Abordant un aspect du projet NANO-POP, la présente thèse a été financée par le pôle de compétitivité PLASTIPOLIS [14] et l'Agence Nationale de la Recherche Technologique (ANRT) dans le cadre d'un contrat CIFRE. Les travaux ont été effectués au laboratoire SYMME à Annecy en partenariat avec l'Institut Jean Lamour de Nancy. Un comité composé des industriels suivants : Schneider Electric, AKEO⁺, SISE, CDS et ERCE a suivi l'avancement de ce travail.

Plastipolis, regroupe aujourd'hui plus de 200 adhérents dont 150 entreprises en Rhône-Alpes et Franche-Comté. Son développement illustre bien cette tendance forte de l'industrie du polymère, puisque les nanocomposites se retrouvent de plain-pied dans au moins trois des six axes thématiques de ce pôle : l'axe « matériaux et compound » qui doit aboutir à la maîtrise des matériaux et des interactions entre matériaux et procédés, par un dialogue impliquant fabricants de matière et transformateurs, l'axe « produits intelligents », dont l'ambition est de « tirer la filière plasturgie vers le monde de l'électronique », les nanocomposites doivent permettre d'apporter par les polymères des fonctions de mémoire, d'activation et de communication aux produits, et l'axe « micro-nanostructuration » avec notamment des projets spécifiques sur l'amélioration de la dispersion des nanocharges dans les polymères, cet axe doit permettre le développement de produits ayant de nouvelles fonctionnalités actives (électrique, antibactérienne...) et passives (signature matériau...) [14].

L'objectif de cette thèse était d'abord la synthèse et la caractérisation des nanocristaux d'iodate de fer par voie micellaire dans le but de contrôler la taille et la forme des nanoparticules, puis l'utilisation de cette approche micellaire pour développer des nanocomposites polymères.

Dans ce manuscrit, le chapitre 1 recense les applications des nanocomposites polymères ainsi que leurs méthodes d'élaboration. Les propriétés visées dans ce projet, à savoir l'optique non linéaire et la piézoélectricité, ainsi que la structure et les propriétés physico-chimiques des matériaux utilisés (l'iodate de fer et le PMMA) sont aussi présentées. Les principales techniques de caractérisation utilisées pendant ce travail sont décrites au chapitre 2 ainsi que les notions de base concernant les tensioactifs et leur application en microémulsions dans un contexte de synthèse bas coût de nanoparticules de taille contrôlée. Dans le chapitre 3, nous avons discuté de la synthèse des nanocristaux d'iodate de fer en microémulsion et mis en évidence la forte influence des conditions expérimentales sur les cinétiques de cristallisation des particules. Ces cinétiques de cristallisation des nanoparticules en microémulsions ont été

Introduction

étudiées in-situ grâce à une méthode originale, la diffusion hyper-Rayleigh. Par ailleurs, la combinaison de plusieurs techniques expérimentales telles que la diffraction des rayons X, l'imagerie TEM, la diffusion dynamique de la lumière et l'absorption UV/Visible a permis de comprendre les mécanismes de croissance des nanocristaux. Enfin, le chapitre 4 est consacré à l'élaboration par voie micellaire de nanocomposites à base de méthyl méthacrylate chargé en nanocristaux d'iodate de fer. L'élaboration de films nanocomposites est basée sur un protocole dit de polymérisation in-situ après spin-coating ou dépôt par filmographe des solutions micellaires. Les films nanocomposites ainsi obtenus ont été orientés sous hauts champs électriques et certaines de leurs propriétés (d'optique non linéaire, piézoélectriques et élastiques) ont pu être caractérisées en fin de thèse. A la fin de ce manuscrit, la conclusion rappelle les résultats les plus marquants de ce travail et propose des perspectives pour la suite de ce travail.

Chapitre 1: Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés optiques non linéaires

Introduction

Au début des années 1990, en dispersant des argiles dans le polyamide 6 et en réalisant une polymérisation *in situ*, des chercheurs de la compagnie Toyota ont montré une augmentation significative de la stabilité dimensionnelle, de la rigidité et de la température de déformation thermique des nanocomposites ainsi formés [15]. Ces travaux ont généré de nouvelles perspectives pour les nanocomposites à matrice polymère dans de nombreux domaines scientifiques notamment mécanique et optique [1, 16]. Si la littérature correspondante est abondante pour les composites piézoélectriques à renforts micrométriques [17, 18], peu d'articles concernent les nanocomposites.

1 Piézoélectricité et matériaux piézoélectriques

De nombreux ouvrages et articles sont consacrés aux matériaux piézoélectriques et à leurs applications. Dans les paragraphes suivants, nous allons simplement rappeler quelques notions sur les matériaux diélectriques de manière à pouvoir décrire la nature de la piézoélectricité, sa modélisation et ses principales applications.

1.1 Les matériaux diélectriques

Les matériaux diélectriques sont des matériaux isolants du point de vue électrique. Les liaisons chimiques mises en jeu dans ces matériaux sont des liaisons ioniques, covalentes, ionocovalentes ou enfin de type liaison hydrogène ou de Van der Waals. L'application d'un champ électrique à un tel matériau va induire un déplacement des charges dites liées présentes dans le matériau sur de très courtes distances. Cet effet dépend, bien évidemment, du matériau, de l'intensité et de la fréquence du champ électrique et de la température. Le déplacement de ces charges liées fait apparaître des moments dipolaires électriques microscopiques¹, conduisant à la notion macroscopique de polarisation du matériau définie comme la densité volumique de moments dipolaires électriques ou moment dipolaire électrique par unité de volume. Les équations décrivant ce phénomène sont les suivantes :

$$\begin{aligned}\vec{P} &= \varepsilon_0 \chi \vec{E} \\ \vec{D} &= \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} = \varepsilon \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon_r \vec{E}\end{aligned}$$

¹ Un dipôle électrique est un ensemble de 2 charges égales et opposées, +q et -q, distantes de a. Le vecteur moment dipolaire qui le décrit est le vecteur de norme q.a et dirigé de la charge -q vers la charge +q.

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

où : \vec{E} est le vecteur champ électrique,

\vec{P} est le vecteur polarisation électrique,

\vec{D} est le vecteur déplacement électrique,

ϵ_0 est la perméabilité diélectrique du vide,

χ , ϵ_r , ϵ sont respectivement la susceptibilité diélectrique, la constante diélectrique ou permittivité diélectrique relative et la permittivité diélectrique du matériau.

Les grandeurs χ , ϵ_r , ϵ sont des scalaires pour un matériau isotrope et des tenseurs pour un matériau non anisotrope.

Certains matériaux diélectriques présentent une polarisation diélectrique non nulle, même en l'absence de champ électrique car leur maille élémentaire cristalline présente un moment dipolaire électrique spontané permanent non nul. Le cristal est alors dit « polaire monodomaine » car dans ce cas, les moments dipolaires des mailles élémentaires sont tous parallèles et de même sens. L'orientation de ces moments dipolaires ne peut pas être modifiée sous les effets de la température et d'un champ électrique compatibles avec la stabilité thermodynamique du matériau. Ce sont des matériaux tels que l'oxyde de zinc (ZnO), l'iodate de lithium (LiIO_3) ou l'iodate de fer ($\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$). La figure 1 représente l'origine du moment dipolaire électrique spontané de la structure wurtzite de ZnO.

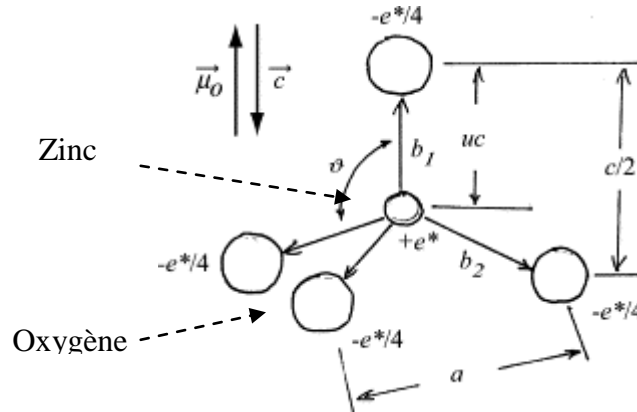


Figure 1 : Modèle de charges ponctuelles expliquant l'existence d'un moment dipolaire électrique permanent et d'une polarisation électrique dans une structure wurtzite de ZnO [16]

D'autres matériaux possèdent une structure telle que la maille élémentaire présente un moment dipolaire spontané dont l'orientation peut être modifiée par l'application d'un champ électrique à température suffisamment élevée. Il s'agit des matériaux ferroélectriques tels que BaTiO_3 ,

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

$\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$ (PZT) ou LiNbO_3 . Une représentation schématique de la maille cristalline quadratique (ou tétragonale) de BaTiO_3 est illustrée sur la figure 2.

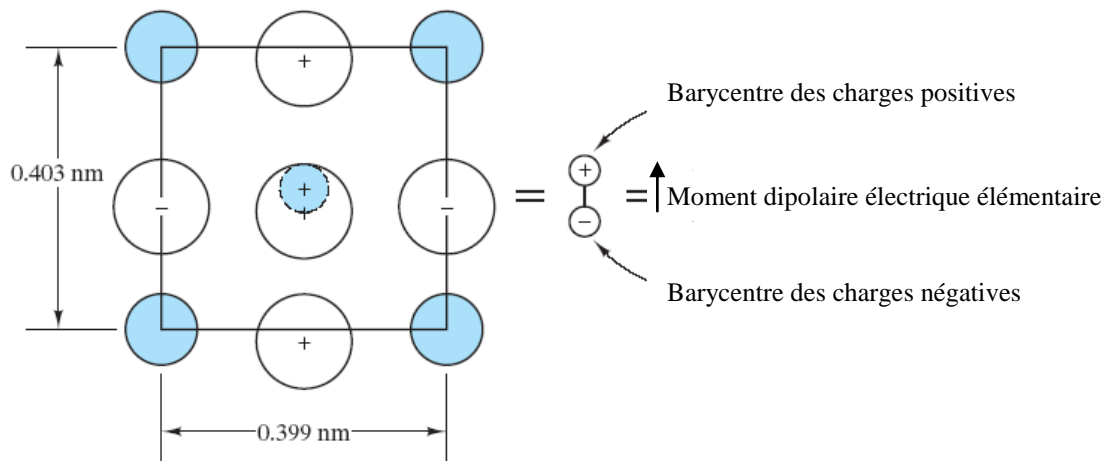


Figure 2 : Représentation schématique de la maille tétragonale de BaTiO_3 en projection selon l'axe c [19]

Au-delà d'une température, appelée température de Curie, les matériaux ferroélectriques deviennent paraélectriques : en l'absence de champ électrique appliqué, les moments dipolaires électriques sont orientés aléatoirement dans le matériau en raison de l'agitation thermique (la polarisation résultante est alors égale à 0) mais ils s'alignent préférentiellement dans la direction du champ lorsqu'un champ électrique est appliqué. Il est donc possible d'orienter la polarisation d'un tel matériau monocristallin ou polycristallin (céramique) par application d'un champ électrique à suffisamment haute température puis abaissement de la température tout en maintenant le champ électrique appliqué (traitement de polarisation ou de « poling »).

Les matériaux ferroélectriques et les matériaux possédant une structure polaire monodomaine sont pyroélectriques : leur moment dipolaire spontané ou permanent dépend de la température.

Enfin, certains matériaux polymères semi-cristallins présentent également une polarisation macroscopique non nulle en raison de la présence de molécules polaires orientées par application d'un champ électrique élevé, à suffisamment haute température et sous étirement. Comme exemple, on peut citer le PVDF ou fluorure de polyvinylidène $[-(\text{CH}_2\text{CF}_2)_n-]$. On parlera alors de polymères ferroélectriques.

1.2 La piézoélectricité

Les matériaux piézoélectriques sont des matériaux diélectriques anisotropes qui font apparaître des charges de polarisation à leur surface lorsqu'ils sont déformés par une sollicitation mécanique extérieure ou qui se déforment sous l'application d'une tension électrique [20]. Ces phénomènes sont appelés respectivement l'effet piézoélectrique direct et l'effet piézoélectrique inverse (Fig. 3).

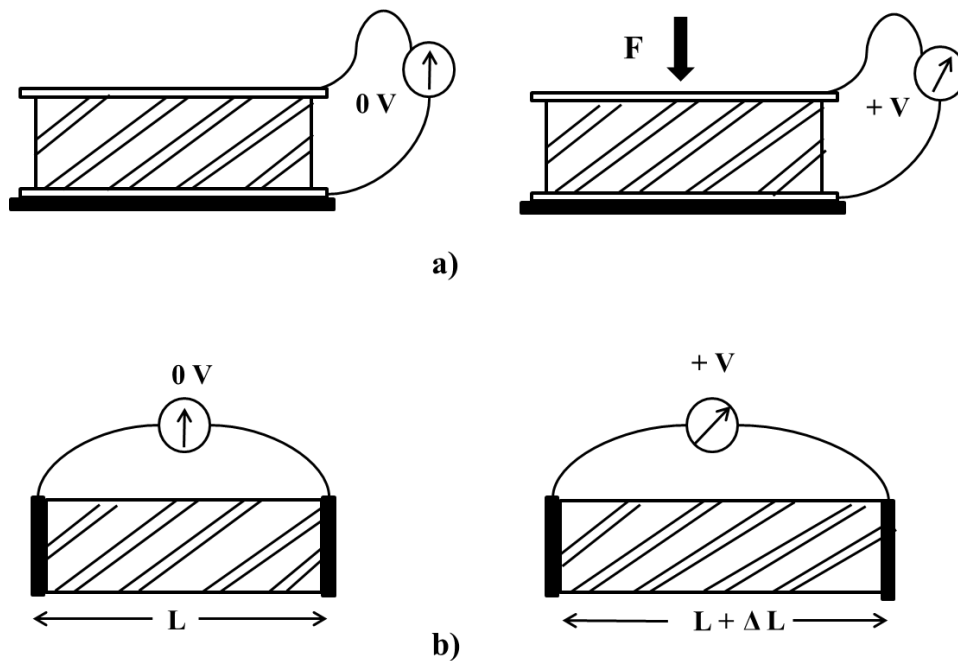


Figure 3 : L'effet piézoélectrique direct (a) et inverse (b)

L'effet piézoélectrique direct dans un matériau non polaire est dû au fait qu'une contrainte de compression ou de cisaillement dissocie les barycentres des charges liées < 0 et > 0 présentes dans le matériau. Il y a alors apparition d'un moment dipolaire par unité de volume donc d'une polarisation non nulle qui disparaît lorsque la contrainte appliquée disparaît. Si le matériau est polaire (matériau polaire monodomaine ou matériau ferroélectrique ayant subi un traitement de poling), il y a aussi modification de la distance entre les barycentres des charges < 0 et > 0 , donc modification du moment dipolaire de la maille cristalline, donc de la polarisation spontanée. Dans les deux cas, des charges de polarisation apparaissent à la surface du matériau lorsqu'il est soumis à une contrainte.

Dans l'effet piézoélectrique inverse, l'application d'un champ électrique modifie la position d'équilibre des charges électriques liées, ce qui se traduit par une déformation du matériau.

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

Les propriétés de symétrie des cristaux ont une importance fondamentale pour l'existence ou non de la piézoélectricité. En effet, un cristal dont la structure cristalline possède un centre de symétrie ne peut pas être piézoélectrique, comme on peut le voir de manière schématisée sur la figure 4.

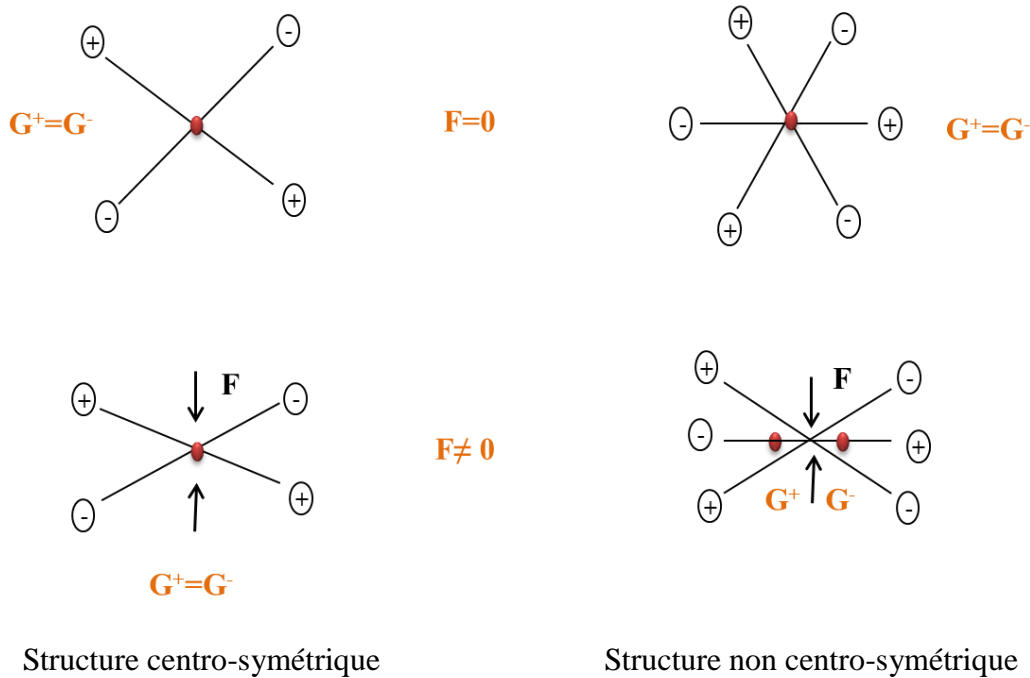


Figure 4 : Représentation schématisée de l'effet d'une contrainte de compression sur la répartition des charges liées pour une structure centrosymétrique et pour une structure non-centrosymétrique [19]

Parmi les 32 classes de symétrie cristalline, 21 sont non-centrosymétriques et 20 peuvent donner lieu à un effet piézoélectrique plus ou moins important selon la nature du matériau. Les matériaux piézoélectriques peuvent être :

1. des cristaux possédant une structure non-centrosymétrique mais dont la maille élémentaire ne présente pas de moment dipolaire permanent, tels que le quartz (SiO_2) ou la langasite ($\text{La}_3\text{Ga}_5\text{SiO}_{14}$),
2. des cristaux possédant une structure non-centrosymétrique mais dont la maille élémentaire présente un moment dipolaire spontané permanent, conduisant à un cristal « polaire » monodomaine. On peut prendre comme exemple les matériaux cités précédemment : ZnO , LiIO_3 , $\text{Fe(IO}_3)_3$,

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

3. des cristaux ou des céramiques ferroélectriques ayant subi un traitement de polarisation (poling) tels que BaTiO_3 et LiNbO_3 ,
4. des polymères ferroélectriques comme le PVDF.

Selon les cas, ces matériaux peuvent exister sous différentes formes telles que monocristalline, céramique, couche mince et enfin composite.

On peut d'ores et déjà remarquer que le procédé de mise au point d'un polymère nanocomposite piézoélectrique sera différent si l'on a affaire à un matériau ferroélectrique ou non, puisque l'étape de polarisation, c'est à dire l'alignement des dipôles électriques élémentaires dans une direction donnée, ne repose pas tout à fait sur les mêmes principes selon les matériaux. En effet, il s'agira d'orienter dans une direction donnée de la matrice :

- soit les axes cristallins des nanocristaux piézoélectriques pour les cas 1 et 2 ci-dessus,
- soit d'orienter la polarisation spontanée des nanocristaux piézoélectriques pour le cas 3 ci-dessus.

Si de plus la matrice est ferroélectrique (cas du PVDF par exemple), le problème de la polarisation se posera à la fois pour la matrice et pour les nanocristaux inorganiques piézoélectriques.

Les propriétés électromécaniques des matériaux piézoélectriques sont modélisées par des relations tensorielles qui montrent qu'une variable mécanique (déformation S ou contrainte T) peut être reliée à une variable électrique (déplacement électrique D ou champ électrique E) [21].

Les expressions tensorielles sont :

$$D_j = d_{jkl} T_{kl} + \epsilon_{jk}^T E_k \quad \text{pour décrire l'effet piézoélectrique direct}$$

$$S_{ij} = s_{ijkl}^E T_{kl} + d_{kij}^t E_k \quad \text{pour décrire l'effet piézoélectrique inverse}$$

avec $i, j, k, l = 1, 2, 3$

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

que l'on écrit aussi en notation matricielle en utilisant la convention de contraction des indices (notation de Voigt)² :

$$D_j = d_{jl} T_l + \epsilon_{jk}^T E_k \quad \text{pour décrire l'effet piézoélectrique direct}$$

$$S_i = s_{il}^E T_l + d_{ki}^t E_k \quad \text{pour décrire l'effet piézoélectrique inverse}$$

avec $i, l = 1 \text{ à } 6$ et $j, k = 1 \text{ à } 3$

où :

S est le tenseur ou la matrice des déformations,

T est le tenseur ou la matrice des contraintes [Pa],

E est le vecteur champ électrique [$V.m^{-1}$],

D est le vecteur déplacement électrique [$C.m^{-2}$],

s^E est le tenseur ou la matrice souplesse à E constant [Pa^{-1}],

ϵ^T est le tenseur ou la matrice permittivité diélectrique à T constante [$F.m^{-1}$],

$d(d^t)$ est le tenseur ou la matrice des coefficients piézoélectriques en charge (transposé)

[$C.N^{-1}$]

D'autres grandeurs ont été définies pour caractériser les propriétés des matériaux piézoélectriques en vue des applications. Ainsi, on pourra citer la constante piézoélectrique en tension g_{ij} définie comme le champ électrique engendré par unité de contrainte appliquée ou, réciproquement la déformation mécanique subie par unité de déplacement électrique appliqué :

$$g_{ij} = \frac{\text{champ électrique créé } E_i}{\text{contrainte mécanique appliquée } T_j} \quad \text{pour l'effet piézoélectrique direct,}$$

$$g_{ij} = \frac{\text{déformation créée } S_j}{\text{densité de charge appliquée } D_i} \quad \text{pour l'effet piézoélectrique inverse ;}$$

g_{ij} est un coefficient important pour établir la capacité d'un matériau à être utilisé dans un capteur.

² Convention de contraction des indices :

notation tensorielle	11	22	33	23, 32	13, 31	12, 21
notation matricielle	1	2	3	4	5	6

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

On définit également le coefficient de couplage électromécanique dont le carré est égal au rapport entre l'énergie électrique stockée dans le matériau piézoélectrique et l'énergie mécanique appliquée à ce matériau pour l'effet direct, et au rapport entre l'énergie mécanique stockée dans le matériau piézoélectrique et l'énergie électrique appliquée à ce matériau pour l'effet inverse :

$$k = \sqrt{\frac{\text{Energie mécanique stockée}}{\text{Energie électrique appliquée}}} \text{ ou } k = \sqrt{\frac{\text{Energie électrique stockée}}{\text{Energie mécanique appliquée}}}$$

On montre que :

- pour une action longitudinale : $k_{33} = \frac{d_{33}}{\sqrt{s_{33}\epsilon_{33}}}$
- pour une action transverse : $k_{31} = \frac{d_{31}}{\sqrt{s_{11}\epsilon_{33}}}$

Le tableau 1 résume les valeurs de d, g et k pour plusieurs matériaux piézoélectriques usuels.

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

Matériau	d (pC/N)		g (V.m/N)		k (%)		T _{max} (°C)	Constante diélectrique ϵ_r		Réfs
Quartz α	d ₁₁ 2,31	d ₁₄ -0,727	g ₁₁ 0,058	g ₁₄ -0,018	7		573	4,5		[22, 23, 24]
PZT	d ₃₁ -180	d ₃₃ 360	g ₃₁ 0,011	g ₃₃ 0,025	k ₃₁ 35	k ₃₃ 0,69	250	ϵ_{r11}^T 1730	ϵ_{r33}^T 1700	[25]
LiNbO₃	d ₁₅ 74	d ₂₂ 20,77	g ₁₅ 91	g ₂₂ 28	k ₂₂ 31,4	k ₃₃ 16,8	300	ϵ_{r11}^T 85	ϵ_{r33}^T 29	[23, 26]
La₃Ga₅SiO₁₄	d ₁₁ 6,25	d ₁₂ -3,65	g ₁₁ [*] 0,037	g ₃₃ [*] 0,008	k ₁₂ 15,8		1470	ϵ_{r11}^T 18,99	ϵ_{r33}^T 50,44	[27, 24]
PVDF bi-orienté	d ₃₁ 6 à 10	d ₃₃ 13 à 22	g ₃₃ 0,14 à 0,22		10 à 15		90	10 à 12		[28]

* valeurs calculées à partir de l'expression $g_{ij} = \frac{d_{kj}}{\epsilon_{ki}}$

Tableau 1 : Valeurs théoriques de g, d et k pour certains matériaux piézoélectriques usuels

Les applications des matériaux piézoélectriques ont connu une croissance importante au milieu du XX^{ème} siècle grâce à la découverte et au développement des piézo-céramiques composées notamment de BaTiO₃ (titanate de baryum) et de PZT (Pb (Zr_xTi_{1-x})O₃ zircono-titanate de plomb). Le tableau 2 regroupe les principales applications des matériaux piézoélectriques.

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

Applications basées sur l'effet piézoélectrique direct	Applications basées sur l'effet piézoélectrique inverse	Applications basées sur les deux effets
Générateurs d'impulsion haute tension :	Transducteurs ultrasonores de puissance :	Transducteurs ultrasonores de faible puissance :
Allumage des explosifs Allumage des gaz Briquets	Perçage et soudage par ultrasons Nettoyage ultrasonore Projecteur sonar	Contrôle non destructif Diagnostic médical Lignes à retard Filtres électromécaniques Capteurs sonar
Capteurs :	Dispositifs de positionnement :	
Microphones, hydrophones Télécommande Accéléromètres Jauges de dureté, de contraintes	Contrôle des mouvements en mécanique Actuateurs pour positionnement des miroirs Moteurs piézoélectriques Imprimante à jet d'encre	

Tableau 2 : Principales applications des matériaux piézoélectriques [21]

2 Introduction à l'optique non linéaire

Comme on l'a vu précédemment, la relation entre la polarisation \vec{P} d'un matériau diélectrique et le champ électrique \vec{E} régnant dans le matériau est donnée par :

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E}$$

où χ est la susceptibilité électrique du matériau. Le champ électrique peut être celui d'une onde électromagnétique se propageant dans le milieu. Á suffisamment haute fréquence ($> 10^{14}\text{Hz}$), la susceptibilité électrique reflète la réponse des nuages électroniques au champ électrique. Lorsque le champ électrique de l'onde électromagnétique est de faible intensité, le mouvement des électrons est décrit par un modèle d'oscillateur harmonique et la constante diélectrique est alors indépendante de l'intensité du champ électrique : le milieu est dit linéaire. Constante diélectrique et indice de réfraction sont alors liés par $\varepsilon_r = n^2$.

Lorsque l'intensité du champ électrique atteint de fortes valeurs (comparables au champ électrique régnant dans les atomes), la polarisation dépend de l'amplitude du champ électrique de manière non linéaire [29, 30]. Le modèle d'oscillateur devient anharmonique. La relation entre la polarisation P et le champ électrique E n'est alors plus linéaire et la polarisation s'écrit :

$$P_i(t) = \varepsilon_0 \left(\chi_{ij}^{(1)} E_j(t) + \chi_{ijk}^{(2)} E_j(t) E_k(t) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_j(t) E_k(t) E_l(t) + \dots \right)$$

où les $\chi^{(i)}$, caractéristiques de l'interaction entre l'onde électromagnétique et le milieu, sont les tenseurs de susceptibilité d'ordre i .

Le terme $\chi^{(1)}$ est le tenseur de susceptibilité linéaire décrit précédemment. Ce terme, directement relié à l'indice de réfraction du milieu, est donc le seul non négligeable lorsque l'on travaille à faible puissance. Pour les matériaux dont la structure présente un centre de symétrie ou pour des matériaux amorphes, les termes d'ordre pair $\chi^{(2)}$, $\chi^{(4)}$, \dots sont nuls. La figure 5 représente l'allure de la polarisation dans des milieux linéaires, non linéaires centrosymétriques et non linéaires non centrosymétriques.

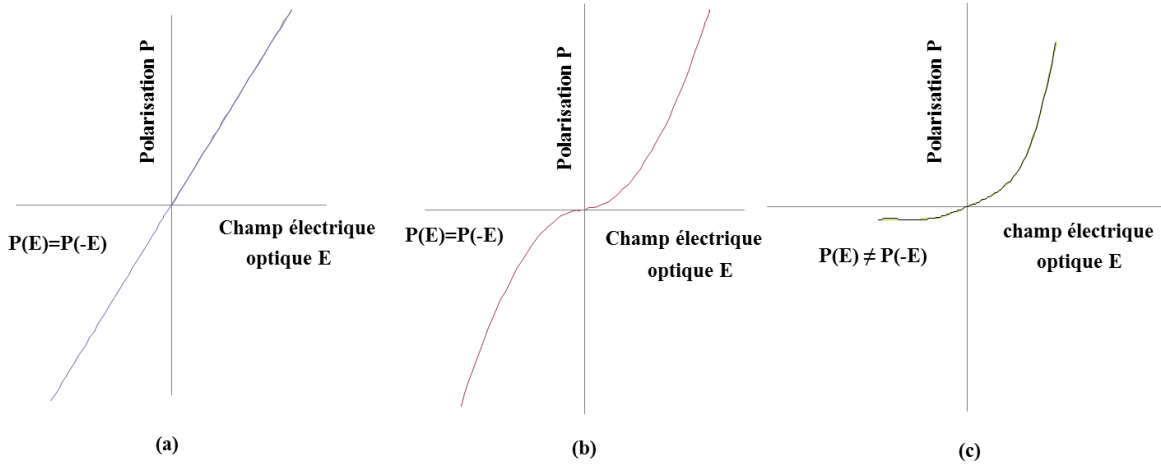


Figure 5 : Représentation de la polarisation (optique) dans un milieu linéaire et centrosymétrique (a), un milieu non linéaire et centrosymétrique (b), un milieu non linéaire et non-centrosymétrique (c) [31]

Le champ électrique dans le matériau peut être créé par une ou plusieurs sources (pompes) à des fréquences différentes et avec des directions de propagation ou des polarisations différentes. La composante P_k de la polarisation s'écrit alors :

$$P_k = \varepsilon_0 \left(\chi_{ik}^{(1)} E_i(\omega_1) + \chi_{ijk}^{(2)} E_i(\omega_1) E_j(\omega_2) + \chi_{ijkl}^{(3)} E_i(\omega_1) E_j(\omega_2) E_l(\omega_3) + \dots \right)$$

Le terme d'ordre n de la polarisation peut s'écrire de manière générale :

$$P^{(n)}(\omega) = \varepsilon_0 \chi^{(n)}(\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_n) E(\omega_1) E(\omega_2) \dots E(\omega_n)$$

Les 2 équations précédentes montrent qu'il est possible de générer de nouvelles fréquences optiques. On appelle ces phénomènes "génération d'harmonique", les pulsations de ces harmoniques étant des combinaisons linéaires des pulsations des pompes. Les termes $\chi^{(i)}$ deviennent de plus en plus faibles lorsque l'ordre i augmente. Ces effets peuvent être observés avec des sources lumineuses de forte intensité, telles que les lasers pulsés.

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

En particulier, si le milieu est traversé par une onde électromagnétique décrite par le champ électrique :

$$E_i = E_{i0} \exp(-i\omega t) + E_{i0}^* \exp(i\omega t)$$

La polarisation du second ordre s'écrit :

$$P_k^{(2)} = \varepsilon_0 \left(\chi_{iik}^{(2)} E_{i0} E_{i0} (-2i\omega t) + \chi_{iik}^{(2)} E_{i0}^* E_{i0}^* (2i\omega t) + \chi_{iik}^{(2)} (E_{i0} E_{i0}^* + E_{i0}^* E_{i0}) \right)$$

Les 2 premiers termes correspondent à la génération de second harmonique (fréquence 2ω) tandis que le dernier terme correspond à la rectification optique décrite par une polarisation statique.

Enfin, selon la nature des matériaux (matériau massif, nano-objets, molécules, interfaces...) qui deviennent source de rayonnement dans le processus de génération de second harmonique, on distingue les processus incohérents des processus cohérents. Dans le premier cas, les sources non linéaires participant au processus de conversion forment ensemble une source incohérente d'une onde harmonique : les phases de chacune des ondes élémentaires produites par les sources non linéaires sont aléatoires et l'intensité générée à 2ω est la somme des intensités produites par chaque source individuelle. Ce processus porte le nom de diffusion hyper Rayleigh (Hyper Rayleigh Scattering, HRS) ou diffusion harmonique de lumière pour des molécules ou nanoparticules dispersées en solution donc sans orientation particulière [32].

Le terme de génération de second harmonique (GSH) est plutôt réservé au processus cohérent pour lequel une relation de phase non aléatoire (et donc une orientation particulière) existe entre les ondes élémentaires produites par les différentes sources ponctuelles. Dans ce cas, les champs à 2ω s'additionnent constructivement et l'intensité générée est donc proportionnelle au carré du nombre de sources élémentaires. Cette approche reste valable tant que les ondes de pompe et de second harmonique se propagent en phase sur une distance appelée longueur de cohérence. Pour un matériau massif, il est alors nécessaire de respecter des conditions dites d'accord de phase et de prendre en compte l'équation dite de propagation pour observer un effet non linéaire efficace. Ces conditions portent sur la direction de polarisation et sur la direction de propagation de l'onde électromagnétique incidente par rapport aux axes de symétrie du matériau (axes cristallins dans le cas d'un monocristal) ainsi que sur sa longueur

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

d'onde et la longueur du milieu traversé. Ces aspects n'étant pas abordés dans ce travail, nous ne rentrerons pas dans le détail du formalisme. Par contre, il est utile de mentionner qu'une approche quantique [33] permet de décrire le phénomène de doublement de fréquence dans un matériau non linéaire comme une interaction de type $2\omega = \omega + \omega$ caractérisée par l'absorption de deux photons de pompe d'énergie $\hbar\omega$ par le cristal induisant la création d'un photon d'énergie double $2\hbar\omega$ (Fig. 6).

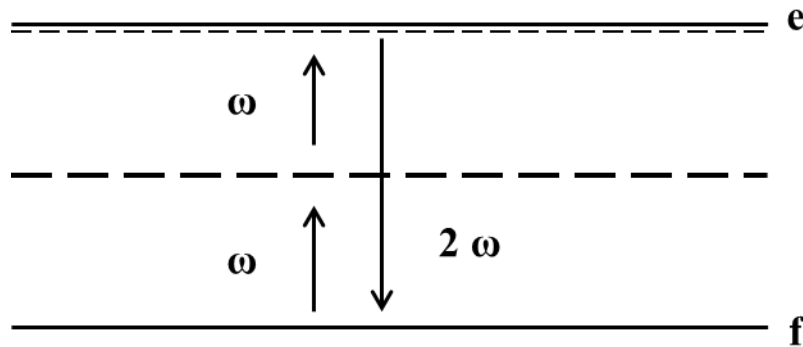


Figure 6: Processus de génération du second harmonique pour un système quantique à 2 niveaux d'énergie. f : niveau fondamental ; e : niveau excité

Sont représentés en pointillés sur la figure 6 les niveaux virtuels du système global (cristal + champ électromagnétique).

Parmi les applications de l'optique non linéaire, la génération de second harmonique permet de fabriquer des sources lumineuses dans le bleu [34] (utiles pour le stockage optique d'informations). Dans ce cas, on utilise des matériaux présentant une efficacité de génération de second harmonique importante c'est-à-dire présentant une susceptibilité non linéaire $\chi^{(2)}$ de forte valeur.

3 Principales familles de nanoparticules

On peut classer les nanoparticules en nanoparticules organiques d'une part et inorganiques d'autre part, dont les principales utilisées comme nanocharges dans des matrices polymères sont brièvement présentées dans les paragraphes suivants.

3.1 Nanoparticules organiques

- les fullerènes [35] correspondent à une variété allotropique sphérique ou pseudo-sphérique du carbone (Fig. 7).

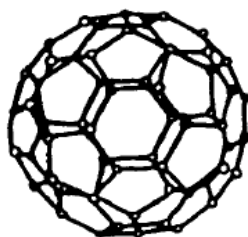


Figure 7 : Représentation d'une molécule de fullerène C60 [36]

Les fullerènes, découverts en 1985 par Harold Kroto, Robert Curl et Richard Smalley (prix Nobel de Chimie en 1996) [37], constituent une classe de matériaux possédant des propriétés uniques. Ils peuvent être soumis à des pressions extrêmes et retrouver leur forme originale lorsque la pression est relâchée.

Mohammad A. Rafiee et al. ont caractérisé les propriétés mécaniques (module d'Young, résistance à la rupture, ténacité, résistance à la fatigue par propagation de fissure) de nanocomposites constitués d'une matrice époxy chargée par des nanoparticules de fullerènes en proportions variables [38]. Cette équipe a montré que toutes ces propriétés ont été améliorées par l'addition de fractions massiques relativement faibles de fullerène (~ 0,1 à 1% de la masse de la matrice époxy), soit un ordre de grandeur en dessous des valeurs observées pour d'autres types de charges telles que les nanoparticules de silice, d'alumine ou d'oxyde de titane.

- les nanotubes de carbone ont été découverts par Sumio Iijima en 1991 qui les a identifiés par microscopie électronique dans un sous-produit de synthèse des fullerènes (Fig. 8), [39]. Ils sont constitués de feuillets de graphène enroulés sur eux-mêmes sous la forme de tubes monofeuillets ou multifeuillets selon les conditions d'élaboration. Ils

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

présentent de remarquables propriétés électriques, thermiques, mécaniques et chimiques et offrent ainsi d'immenses possibilités pour le développement de nouveaux matériaux [40, 41].

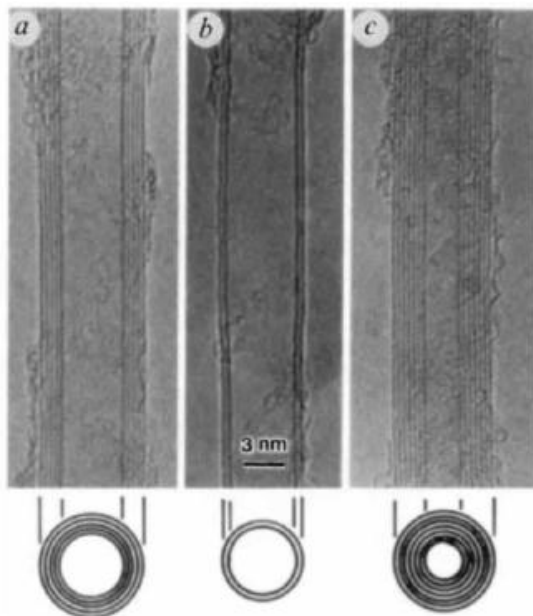


Figure 8 : Image de nanotubes de carbone obtenue par microscopie électronique en transmission [39]. Les lignes sombres parallèles correspondent aux images du réseau (002) du graphite. Une section droite de chaque nanotube est illustrée ; a) nanotube constitué de 5 feuillets de graphite (diamètre 6,7 nm) ; b) nanotube constitué de 2 feuillets de graphite (diamètre 5,5nm) ; c) nanotube constitué de 7 feuillets de graphite (diamètre 6,5 nm), qui a le plus petit diamètre intérieur (2,2 nm).

- La cellulose, un des polymères les plus répandus sur la planète compte tenu de son large usage industriel tel que les voiles, le papier et le bois, est utilisée aussi comme nanocharge dans des matrices polymères. En effet, dans le milieu des années 1990, Favier et al. ont rapporté des améliorations mécaniques des polymères chargés avec des aiguilles cristallisées de cellulose [42].

3.2 Nanoparticules inorganiques

- les boîtes quantiques semi-conductrices ou quantum-dots (telles que CdTe, CdSe/ZnS, CdS, ZnS) se caractérisent en général par une forte intensité de fluorescence dont la longueur d'onde dépend de la taille des nanocristaux [43, 13]. Les nanocomposites à base de CdS sont typiquement des composites pour des applications optiques [44] et on cite par exemple comme applications technologiques les diodes électroluminescentes, les dispositifs électroluminescents, les systèmes photovoltaïques [45] et les lasers. Toutefois, ils peuvent être aussi intéressants comme composites combinant transparence optique et conductivité thermique.
- les nanoparticules de métaux nobles sont étudiées pour diverses applications. Par exemple, les nanocomposites or/polymère sont étudiés pour des applications dans le domaine de l'optique et de la photonique [46]. Les nanoparticules d'argent font l'objet de nombreux travaux. L'objectif peut être de modifier les propriétés optiques et électriques du polymère [47] ou de conférer au polymère des propriétés antibactériennes [48].
- Les argiles (montmorillonite, vermiculite, hectorite, CaCO_3 ...), qui se présentent sous la forme de nanoparticules, permettent d'obtenir des nanocomposites dont les propriétés de barrière, les propriétés mécaniques et la résistance au feu sont améliorées par rapport au polymère non chargé [5].
- Les nanoparticules d'oxydes (Fe_2O_3 , Fe_3O_4 , Al_2O_3 , ZnO, SnO_2 , SiO_2 , TiO_2 , $\text{Pb}_{1-x}\text{Zr}_x\text{TiO}_3$, BaTiO_3 ...) font l'objet de nombreux travaux dans le domaine des nanocomposites à matrice polymère. Elles sont étudiées pour leur capacité à modifier les propriétés de la matrice ou à lui en conférer de nouvelles. Il peut s'agir de propriétés magnétiques [49, 50], optiques [51], électrochimiques [52], mécaniques [53], électriques [54], ou piézoélectriques [55].

Quelques exemples d'applications commerciales de nanoparticules sont donnés dans le tableau 3. L'utilisation de nanoparticules dans les différents domaines technologiques n'est pas seulement gouvernée par leur nature chimique mais aussi par des paramètres tels que leur taille, leur cristallinité et leur morphologie.

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

Type	Exemples d'utilisation
Fullerènes	
C ₆₀	applications mécaniques et tribologiques/ (additifs aux huiles de lubrification)
Nanotubes de carbone	
nanotubes de carbones monofeuillets	additifs pour des composites polymères (performances mécaniques, conductivité)
Nanoparticules organiques	« médicaments et produits chimiques micronisés » (vitamines, pigments, produits pharmaceutiques) Dispersions de polymères (Exemple de fabricant : Foster-Miller...)
Nanoparticules Semiconductrices	
CdTe GaAs	dispositifs pour l'électronique et l'optique (Exemple de fabricant : Nanofilm...)
Argiles Saponite Montmorillonite Hectorite	additifs pour des composites polymères (diminution de la perméabilité aux gaz (eau, O ₂ , CO ₂), augmentation de la rigidité de la matrice sans perte de ténacité ou de résistance du matériau) (Exemple de fabricant : Kabelwerk Eupen...)
Oxydes	
silice (SiO ₂)	additifs pour des composites polymères
dioxyde de titane (TiO ₂)	protection contre les UV-A en cosmétique
alumine (Al ₂ O ₃)	cellules solaires
oxyde de fer (Fe ₃ O ₄ , Fe ₃ O ₃)	pharmacie / médecine
zircone (ZrO ₂)	additifs pour revêtements : résistance à la rayure
oxyde de zinc (ZnO)	utilisation dans les catalyseurs, les capteurs et les dispositifs optoélectroniques (Exemple de fabricant : Dupont, Air Products...)

Tableau 3 : Exemple de nanoparticules et de leurs applications commerciales [56, 57, 58]

4 Les matrices polymères

L'insertion de nanoparticules dans une matrice polymère requière une interaction ou une compatibilité interfaciale entre les nanoparticules et la matrice. Le procédé d'élaboration du nanocomposite choisi ou mis au point doit permettre de disperser de manière uniforme et homogène les nanoparticules. Le choix du polymère jouant le rôle de matrice est principalement guidé, selon les applications visées, par ses propriétés mécaniques, thermiques, optiques, sa stabilité chimique, éventuellement sa biocompatibilité ainsi que par ses propriétés hydrophobes / hydrophiles à l'équilibre [1] et sa facilité de mise en forme [58].

Les polymères sont subdivisés généralement en 3 grandes classes : les thermoplastiques, les thermodurcissables et les élastomères [59, 60] :

- les thermoplastiques sont constitués de macromolécules de taille limitée, linéaires ou ramifiées. Ils sont moulés à la chaleur de façon réversible, les macromolécules étant liées entre elles essentiellement par des liaisons physiques (liaisons hydrogène et de Van der Waals). En les chauffant, on passe par une étape plastique, puis liquide (liaisons physiques rompues), d'où la capacité de ces matériaux à être recyclés. On dit qu'ils sont des matériaux à mémoire. Ces polymères sont donc sensibles à l'effet de la température ainsi qu'aux solvants. Les matériaux thermoplastiques sont utilisés dans une vaste gamme de produits (automobile, emballage). On peut citer par exemple les polyacryliques, les polyméthacryliques, les polyacétals (POM), les polyamides (PA), les polycarbonates (PC), les polyéthylènes et les polyphenylènes ;
- les thermodurcissables sont constitués de réseaux de macromolécules à mailles serrées. Sous l'effet de la chaleur, ils forment de nombreuses liaisons chimiques inter-chaînes, durcissent et deviennent rigides et insolubles. Il n'existe donc pour eux ni solvant, ni phase fondue et ils ne sont pas recyclables. On peut trouver par exemple dans cette famille les époxydes, les polyuréthanes, les polyesters insaturés et les résines phénoliques ;
- les élastomères sont constitués de réseaux tridimensionnels à mailles larges de macromolécules qui peuvent s'étirer. On peut citer à titre d'exemple les caoutchoucs, les silicones, les polybutadiènes et les néoprènes. On retrouve ces polymères dans

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

l'industrie automobile sous la forme de joints, de liaisons élastiques, de tubes et de tuyaux, de membranes ou de dispositifs antivibratoires, ainsi que dans l'industrie mécanique, dans l'industrie aéronautique, dans les transports, dans l'industrie électrique, dans le bâtiment, en médecine et en pharmacie, et même dans l'industrie nucléaire.

Une sélection de polymères utilisés comme matrices pour les nanocomposites est présentée dans le tableau 4.

Polymère	Structure	Remarques
poly (acide acrylique)	$(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, $\text{R}=\text{COOH}$	soluble dans l'eau, sites de coordination pour les espèces inorganiques
polyacrylamide	$(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, $\text{R}=\text{CONH}$	soluble dans l'eau
polyaniline	$(-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NH}-)_n$,	matrice électriquement conductrice
polyéthylène	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-)_n$,	particulièrement attractives pour des techniques à base de polymères
polyméthacrylate de méthyle	$ \begin{array}{c} \text{CH}_3 \\ \\ +\text{CH}_2-\text{C}- \\ \\ \text{C}=\text{O} \\ \\ \text{O} \\ \\ \text{CH}_3 \end{array} $	soluble dans de nombreux solvants organiques
poly (oxyde d'éthylène)	$(-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-)_n$	soluble dans l'eau
polypropylène	$(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, $\text{R}=\text{CH}_3$	particulièrement attractives pour des techniques à base de polymères
polystyrène	$(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$	soluble dans de nombreux solvants organiques
alcool polyvinylique	$(-\text{CH}_2-\text{CHR}-)_n$, $\text{R}=\text{OH}$	soluble dans l'eau, sites de coordination pour les espèces inorganiques

Tableau 4: Exemples de matrices polymères appliquées dans les nanocomposites [61]

5 Elaboration des nanocomposites polymères

Les méthodes d'élaboration des nanocomposites polymères sont toutes basées sur une première étape de dispersion des nanoparticules dans un liquide, elles diffèrent toutefois par le type de phase organique [62] et par le traitement à effectuer ensuite : traitement thermique, élimination du solvant éventuel. La figure 9 illustre les différentes voies possibles pour élaborer des nanocomposites polymères.

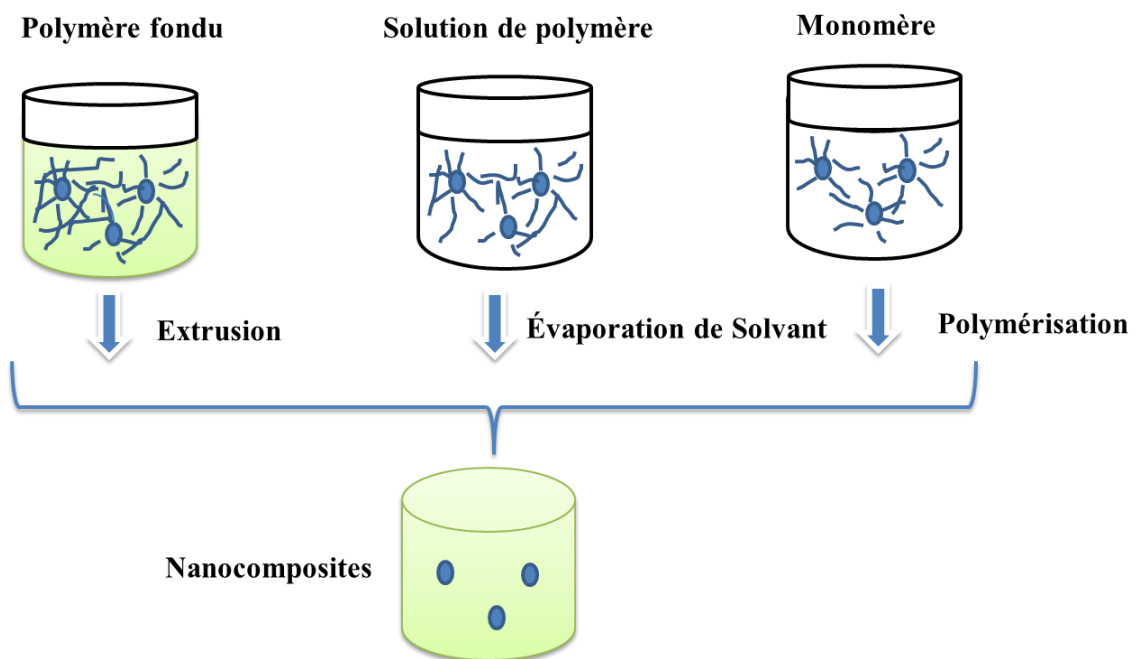


Figure 9 : Méthodes d'élaborations des nanocomposites polymères : a) mise en œuvre dans le fondu, b) mise en solution et c) polymérisation in situ [62]

On peut regrouper ces voies en trois familles (Fig. 9) :

- **mise en œuvre dans le fondu** : une des techniques classiques pour préparer des composites polymères consiste à disperser des particules dans un polymère, généralement un thermoplastique, à l'état fondu. La dispersion des particules est améliorée si elles sont fonctionnalisées par des molécules organiques dont la nature chimique est compatible avec celle du polymère. Cette méthode est largement utilisée pour intégrer des nanoparticules d'argiles dans des polyoléfinés par exemple. Des groupements fonctionnels cationiques tels que les sels d'ammonium sont utilisés pour

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

modifier la surface des particules et produire ainsi des organo-argiles afin d'obtenir une dispersion homogène dans la matrice [63].

- **mise en solution** : cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans une solution polymère à l'aide d'un solvant adéquat, puis à évaporer ce solvant pour former des films ou des feuilles nanocomposites. Les films minces généralement préparés par spin-coating, ont une épaisseur entre 1 et 100 nm. La solubilité du polymère et la dispersibilité des nanoparticules dans le solvant sont cruciales pour obtenir un matériau homogène. Par exemple, l'équipe de Joseph Lik Hang Chau [64] a utilisé cette méthode en 2007 pour préparer des films nanocomposites transparents avec un indice de réfraction élevé. Ces films peuvent être utilisés dans les composants optiques. Cette équipe a d'abord modifié la surface des nanoparticules TiO_2 avec l'acide acétique, ensuite elle les a dispersées dans le tétrahydrofurane (THF) puis incorporées dans une matrice polymère (époxy) qui possède un indice de réfraction autour de 1,56. La dispersion a été améliorée par agitation mécanique. Les films, obtenus par spin coating, sont transparents dans le domaine visible et présentent un indice de réfraction compris entre 2,19 (pour 10 % en poids de TiO_2) et 2,38 (pour 30 % en poids de TiO_2).
- **polymérisation in Situ** : cette méthode consiste à disperser des nanoparticules dans des solutions adaptées de monomères [10] puis à effectuer une polymérisation classique afin d'obtenir des nanocomposites. L'équipe de S. Kaskel [10] par exemple a employé cette voie en 2005 pour préparer des nanocomposites transparents à base de SiO_2 /PMMA. Cette équipe a d'abord préparé des micelles inverses à base d'eau, de tensioactif (AOT) et de monomère (MMA) puis elle a réalisé la préparation des nanoparticules de silice à l'intérieur des micelles par sol-gel. Elle a ensuite rajouté un initiateur pour effectuer la polymérisation (Fig. 10).

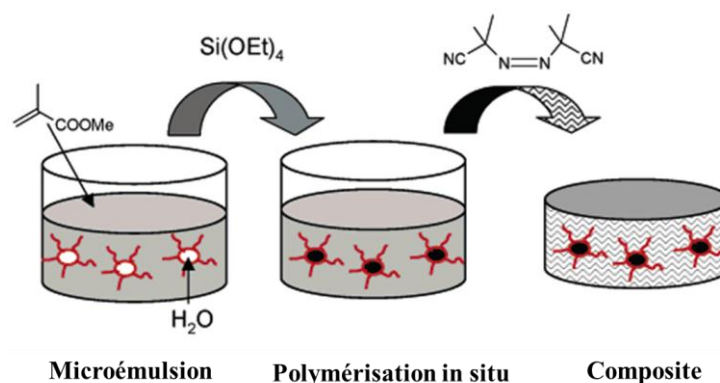


Figure 10: Préparation in-situ des nanoparticules inorganiques dans des micelles inverses pour l'élaboration de nanocomposites polymères [10]

Comme nous le verrons dans la suite de ce manuscrit, nous avons utilisé cette voie pour disperser des nanoparticules d'iodate de fer dans un mélange de méthyl méthacrylate et de triacrylate de triméthylpropane afin d'apporter des propriétés piézoélectriques et optiques non linéaires à cette matrice polymère.

La problématique commune entre ces méthodes d'élaboration est l'agglomération des nanoparticules inorganiques qui sont souvent hydrophiles, dans une matrice polymère hydrophobe [62]. De manière générale, la stabilité des suspensions dépend de plusieurs facteurs. On peut mentionner tout d'abord :

- la sédimentation qui dépend du rayon des particules, de la viscosité du fluide et de l'écart entre les masses volumiques des particules et du fluide,
- l'agitation brownienne, qui dépend de la température, de la masse et du rayon des particules et de la viscosité du fluide.

La stabilité d'une suspension dépend également des interactions entre les particules. Ces interactions peuvent être de différente nature :

- le mûrissement d'Ostwald provient de la plus grande solubilité des particules les plus petites par rapport aux plus grosses. Il conduit à la croissance des particules les plus grosses aux dépens des plus petites qui sont en contact avec elles, ce qui diminue l'énergie de surface du système. Cet effet peut être limité par l'usage de tensioactifs qui

réduisent le contact direct entre les particules. La nucléation correspond à la formation de germes à partir de précurseurs éventuellement présents dans la phase fluide.

- Les interactions électrostatiques sont liées aux charges présentes à la surface des particules. Par exemple, en dispersion aqueuse, les particules acquièrent une charge de surface en raison de la dissociation de groupes ionogènes ou l'adsorption préférentielle d'ions de la solution (en général des anions). Si les particules ont le même type de charge de surface, l'interaction électrique sera répulsive. Cette répulsion est absente dans le cas d'une charge de surface nulle.
- Les forces de Van der Waals, attractives, sont dues aux forces électriques apparaissant entre les particules en raison de la présence de moments dipolaires électriques, induits ou spontanés. Ce sont des liaisons faibles dont l'énergie est proportionnelle à r^{-6} , où r représente la distance intermoléculaire [60]. Trois types d'interaction contribuent à ces forces [65] :
 - (a) la force de Keesom qui correspond à l'interaction entre deux dipôles permanents,
 - (b) la force de Debye qui correspond à l'interaction entre un dipôle permanent et un dipôle induit,
 - (c) la force de London qui correspond à l'interaction entre deux dipôles induits et qui représente en général la contribution la plus importante.

En première approximation, pour des particules sphériques identiques, lorsque la distance de surface à surface entre particules est très petite devant le diamètre des particules, l'énergie d'interaction de Van der Waals est proportionnelle au diamètre de la particule et inversement proportionnelle à la distance entre les particules [66]. L'agrégation des particules a lieu lorsque les forces d'attraction de Van der Waals deviennent plus importantes que les forces de répulsion électrostatique (Fig. 11).

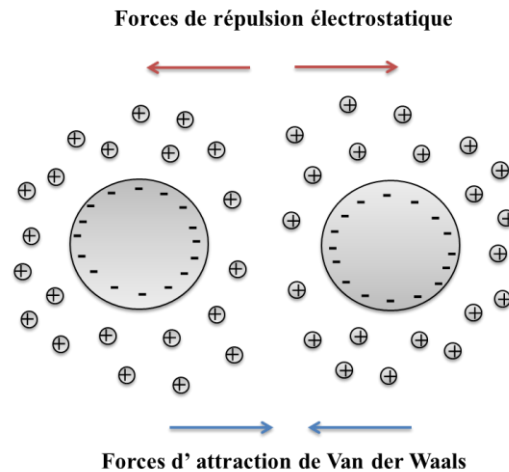


Figure 11 : Représentation schématique des forces de répulsion et d'attraction autour des particules sphériques

La théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek) permet de rendre compte de ces phénomènes dans une solution aqueuse [67, 68]. Cette théorie décrit l'énergie potentielle totale des forces d'interaction V_T qui est la somme de l'énergie potentielle des forces d'attraction V_A et des forces de répulsion V_R :

$$V_T = V_A + V_R$$

L'énergie potentielle d'attraction dans le vide pour des particules sphériques de rayon r , dont les centres sont séparés par une distance R est donnée par l'expression suivant [69] :

$$V_A = \frac{-Ar}{12D} \quad [66]$$

Avec :

A : la constant de Hamaker (Van der Waals),

D : la distance la plus proche entre la surface des particules ($= R-2r$) lorsque D est faible ($R/r \leq 5$).

L'énergie potentielle attractive est toujours négative puisque sa valeur à l'infini est zéro et diminue à mesure que les particules se rapprochent [69].

Dans un liquide, A doit être remplacé par une constante effective de Hamaker [69],

$$A_{eff} = (\sqrt{A_2} - \sqrt{A_1})^2$$

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

avec:

A_2 : constante de Hamaker pour les particules

A_1 : constante de Hamaker pour le milieu de dispersion

L'énergie potentielle de répulsion V_R dépend de la taille et de la forme des particules dispersées, de la distance entre elles, de leur potentiel de surface ψ_0 , de la constante diélectrique du liquide de dispersion ϵ_r , et de l'épaisseur de la double couche électrique $1/k$ [69, 70].

$$\frac{1}{k} = \sqrt{\left(\frac{(\epsilon_r \epsilon_0 RT)}{(4\pi F^2 \sum_i C_i Z_i^2)} \right)}$$

Avec :

ϵ_r : la permittivité statique relative ou la constante diélectrique de la solution,

ϵ_0 : la permittivité du vide,

R : constante des gaz parfaits,

T : température absolue,

F : la constante de Faraday,

C_i : concentration molaire des ions dans la solution.

Pour deux particules sphériques [71] de rayon r , quand $kr \ll 1$, c'est à dire pour des petites particules et une double couche relativement épaisse,

$$V_R = \frac{(\epsilon_r r^2 \psi_0^2 e^{-KD})}{R}$$

Lorsque $kr \gg 1$, c'est à dire pour des grosses particules et une double couche électrique relativement mince.

$$V_R = \frac{(\epsilon_r r \psi_0^2)(\ln(1 + e^{-KD}))}{2}$$

L'énergie potentielle de répulsion est toujours positive, puisque sa valeur à l'infini est zéro et augmente à mesure que les particules se rapprochent. Les courbes typiques des énergies potentielles V_A , V_R et V_T sont représentées sur la figure 12. La forme de la courbe d'énergie potentielle totale d'interaction V_T dépend du rapport entre la taille des particules et l'épaisseur de la double couche électrique, de la concentration de l'électrolyte et du potentiel de surface [69].

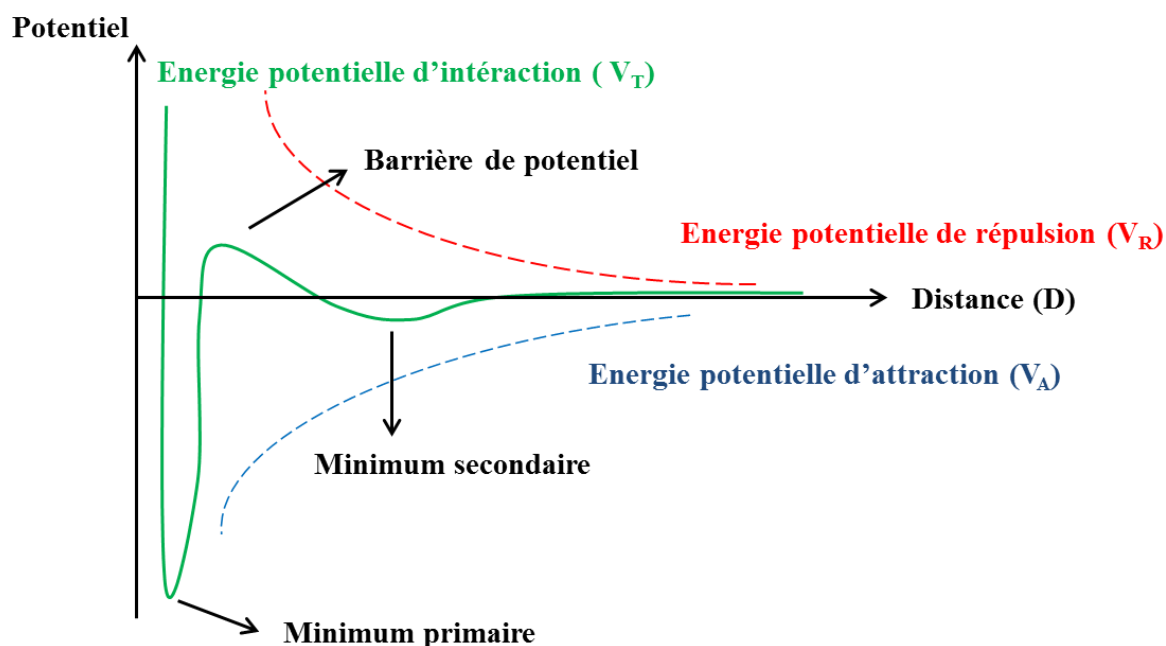


Figure 12 : Représentation typique des courbes d'énergies d'interactions (théorie DLVO)

Le broyage mécanique présente une des approches possibles pour la désagrégation de nanoparticules. La désagrégation par forces de cavitation (ultrasons) (Désintégrateur 250W – 20 KHz) est par exemple très utilisée pour la dispersion des nanotubes de carbone [72]. La désagrégation par forces de cisaillement grâce à des homogénéisateurs comme le Turrax (300W - 1000 à 10000 trs/min) a été utilisée pour la dispersion de nanoparticules d'alumine [73]. Mais généralement, le broyage mécanique seul ne suffit pas pour contrôler le processus d'agglomération des nanoparticules lors de la fabrication de nanocomposites. Une étape de fonctionnalisation de la surface des particules est en effet souvent nécessaire pour l'éviter et minimiser ainsi les énergies d'interface entre les particules et la matrice polymère. On utilise alors des agents stabilisants qui possèdent, d'une part, des groupements chimiques capables de s'adsorber ou d'établir des liaisons covalentes avec les nanoparticules et, d'autre part, des groupements hydrophobes capables d'interagir avec la matrice polymère par l'établissement de liaisons covalentes (polymérisation *in situ*) ou de liaisons Van der Waals [62, 74]. Ainsi, des groupements fonctionnels tels que $R-NH_2$, $R-SH$, $R-COOH$, $R-SO_2OH$ et $R-PO(OH)_2$ peuvent s'adsorber sur la surface des nanoparticules par des liaisons de coordination, des liaisons Van der Waals ou hydrogène. On peut également utiliser des surfactants polymères tels que le poly (éthylène oxyde) (PEO) ou le poly (vinylpyrrolidone) (PVP) [75, 76]. La fonctionnalisation de la surface des nanoparticules peut être réalisée principalement par deux méthodes :

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

- post fonctionnalisation : cette technique consiste à modifier, après la synthèse, la surface des nanoparticules par un traitement adéquat [61]. Georg Garnweitner et son équipe [77] ont par exemple réussi à fonctionnaliser la surface de nanoparticules cristallisées de ZrO_2 et à la rendre ainsi organophile, en dispersant à température ambiante les nanocristaux, préparés préalablement (encore humides), dans des solutions d'acides carboxyliques tels que l'acide palmitique, l'acide stéarique et l'acide oléique. Les solutions obtenues sont très stables, transparentes et légèrement jaunâtres (Fig. 13). Les images TEM réalisées sur les nanocristaux de ZrO_2 fonctionnalisés avec l'acide stéarique montrent une distribution uniforme et homogène des nanoparticules de taille 3-4 nm (Fig. 14).

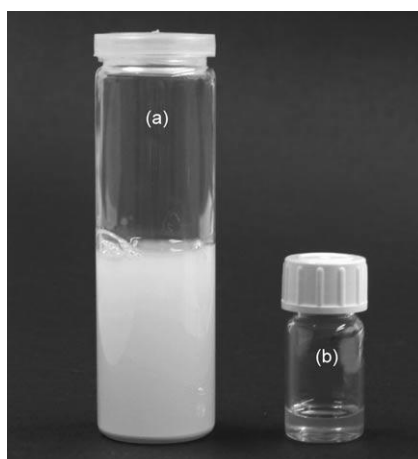


Figure 13 : Photos de la dispersion d'une même quantité de nanoparticules de ZrO_2 (a) avant et (b) après une post-fonctionnalisation [77]

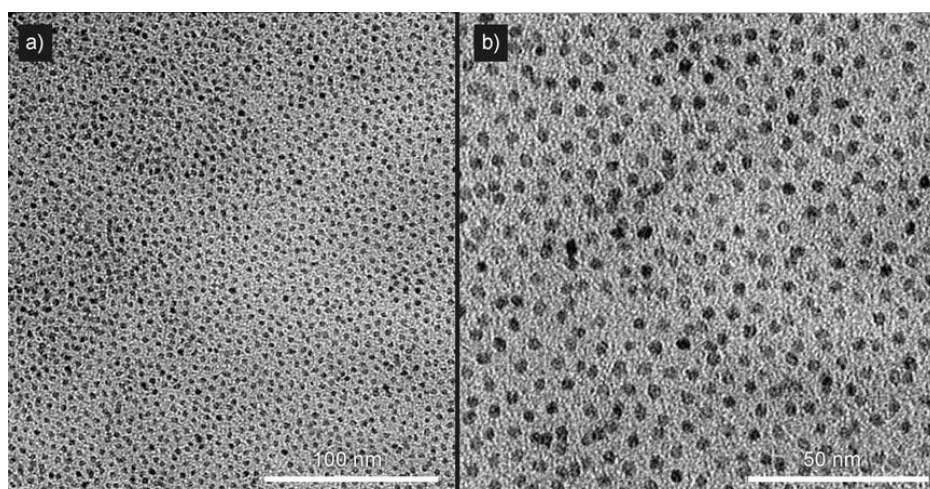


Figure 14 : Images TEM de nanoparticules de ZrO_2 après une post-fonctionnalisation avec l'acide stéarique: a) un aperçu , b) avec un grossissement plus élevé [77].

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

- Fonctionnalisation in situ : c'est une méthode alternative pour préparer des nanoparticules notamment métalliques en présence de molécules organiques fonctionnelles. La limitation de cette méthode est que les groupes organiques doivent résister aux conditions de synthèse des nanoparticules [61].

6 Exemples d'applications des nanocomposites polymères

Le tableau 3 donnait quelques exemples d'utilisations commerciales de nanoparticules, sans nécessairement qu'elles soient insérées dans une matrice polymère. Dans ce paragraphe, nous allons nous focaliser sur quelques usages actuels de nanocomposites, c'est à dire de matrices polymères chargées par des nanoparticules. Ces matériaux permettent en effet aujourd'hui d'envisager de nombreuses applications dans des domaines très variés [1, 61].

6.1 Applications industrielles

6.1.1 Optique et optoélectronique

Le Fraunhofer Institut a développé des matériaux polymères hybrides, les ORMOCERS (ORganically MOdified CERamicS), à base de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) et de polycarbonate (PC) qui permettent d'obtenir facilement des réseaux de lentilles de diffraction ou de réfraction [78]. D'autres ORMOCERS hybrides sont aussi sur le marché de la microélectronique en tant que diélectriques, isolants, agents de scellement ou de moulage. Leur très bonne qualité optique permet de réaliser des guides d'ondes sur substrats souples dans des dispositifs optoélectroniques comprenant des transmetteurs et récepteurs pour les télécommunications, des commutateurs thermo-optiques et des coupleurs (Fig. 15) [1].

Des études récentes au CEA ont aussi permis de développer des revêtements multicouches anti-rélecteurs hybrides pour cavité de miroir laser (Fig. 15). Ces revêtements polymère-oxyde de métaux de transition sont prometteurs. Ils présentent de bonnes propriétés de réflexion et un seuil d'endommagement à très haut flux laser [1].

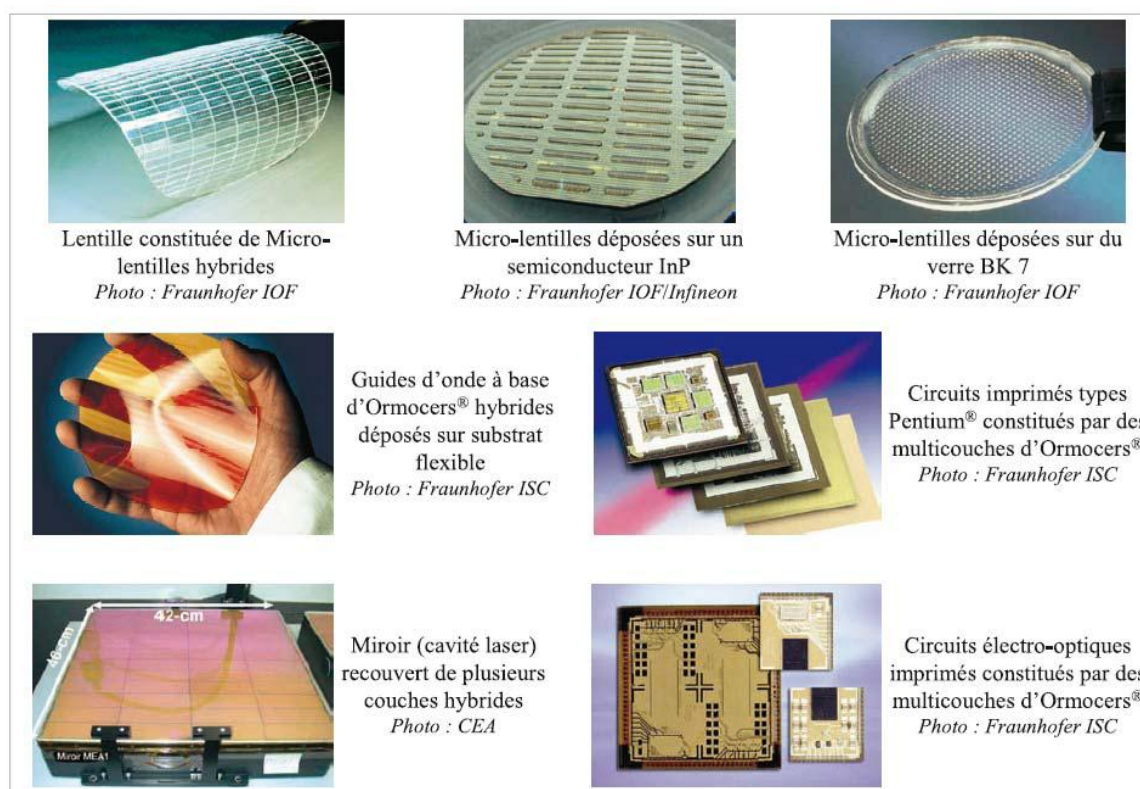


Figure 15 : Quelques matériaux hybrides pour l'optique et l'optoélectronique [1]

6.1.2 Éléments de structure :

La première application commerciale de nanocomposites dans l'automobile a été introduite par General Motors [79] dans des marches-pieds pour les modèles 2002 des vans GMC Safari et Chevrolet Astro puis dans des baguettes de protection latérale pour les modèles 2004 des Chevrolet Impala (Fig. 16). Les nanocomposites utilisés sont à base d'argile et d'oléfine thermoplastique. Ces matériaux sont à la fois plus légers et plus rigides, moins fragiles à basse température et plus facilement recyclables [79].



Figure 16: Deux des premières applications commerciales de nanocomposites dans l'automobile : à gauche, les marches-pieds de mini-vans Chevrolet et GMC et à droite, des baguettes de protection latérale [79].

6.1.3 Propriétés de barrière chimique:

L'addition de faibles quantités de nanoargiles dans des matrices polymères peut augmenter sensiblement leurs propriétés de barrière vis à vis des gaz, de l'eau et des solvants organiques. Les balles de tennis Wilson à double noyau (Fig. 17) ont été les premières applications commerciales de revêtements nanocomposites appelés Air D-Fense (barrières vis-à-vis de l'air). Ces balles ont une durée d'utilisation deux fois plus longue que les balles conventionnelles car elles conservent leur pression initiale et donc leurs propriétés de rebond plus longtemps [80].

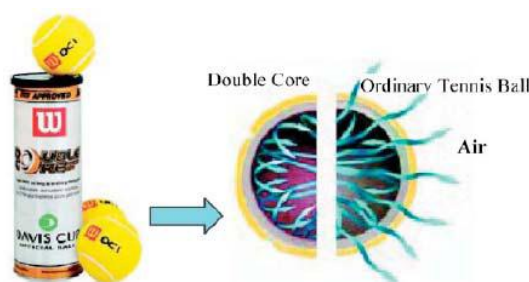


Figure 17: Revêtement nanocomposite de balles de tennis [1]

Des études réalisées par De Bièvre et Nakamura de UBE Industries montrent une réduction significative de fuite de carburant grâce à un revêtement nanocomposite à base de polymère polyamide et de nanoparticules d'argile. Ce revêtement peut être appliqué dans les réservoirs d'essence, les tubes et les pièces utilisés dans le stockage et le transport du carburant [81].

6.1.4 Réduction de l'inflammabilité :

L'introduction de nanoargiles (généralement 2 à 5% en poids) dans une matrice polymère retarde aussi sa dégradation par le feu et permet simultanément la formation d'une couche superficielle carbonisée [82, 83]. Cette dernière, à la différence du composite classique, ne se fracture pas lors de la combustion mais croît et aboutit à une nanostructure multicouche de silicate qui augmente les propriétés de barrière et la résistance au feu grâce à un résidu charbonneux. Elle joue le rôle d'un excellent isolant, ralentit et diminue la libération de produits volatiles issus de la combustion du polymère. Les entreprises Gitto et Nanocor ont développé un programme commun pour élaborer des nanocomposites ignifuges à base de nanoparticules d'argile et de polyoléfinés qui offrent une large gamme d'applications industrielles [84].

6.1.5 Amélioration de la conductivité électrique

L'intégration de très faibles quantités de nanotubes de carbone ($\leq 0,1$ % en poids) dans une matrice polymère peut améliorer de plusieurs ordres de grandeur la conductivité électrique de la matrice tout en conservant ses propriétés intrinsèques telles que la transparence, une faible viscosité ainsi que ses propriétés mécaniques [85]. Une grande variété d'applications utilise des composites à base de nanotubes de carbone comme la dissipation électrostatique, la peinture électrostatique et le blindage contre les interférences électromagnétiques (EMI) [86].

6.2 Applications biomédicales

Les bio-nanocomposites à matrices polymères sont aussi en pleine expansion [87, 88, 89] et nous n'en donnerons qu'un bref aperçu ici. Ces matériaux peuvent être constitués à partir d'une grande variété de biopolymères (polysaccharides, polyesters aliphatiques, polypeptides, protéines, acide polynucléique...) et de charges minérales telles que les couches de silicates (minéraux argileux), d'hydroxyapatite (HAP), de silice et d'autres oxydes métalliques [90]. Les biopolymères sont des composés biocompatibles et biodégradables. Les matériaux biodégradables sont des matériaux qui se dégradent principalement par hydrolyse ou par des réactions métaboliques [91]. Par conséquent, les bio-nanocomposites à matrices polymères représentent un intérêt pour les technologies biomédicales telles que l'ingénierie des tissus, des os artificiels ou la thérapie génique.

Actuellement en plein développement, les recherches sur les bio-nanocomposites concernent également la transplantation cellulaire (organes artificiels pour le traitement du diabète), les tests diagnostiques (immobilisation d'anti-gènes pour tests immunologiques) et l'imagerie du petit animal [92] (Fig. 18).

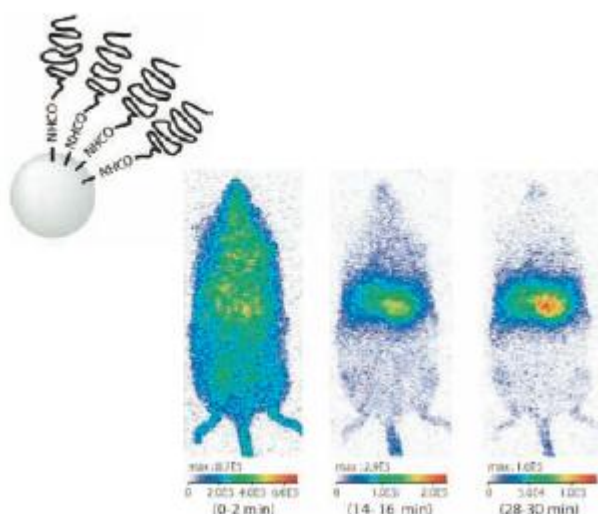


Figure 18 : Nanoparticules hybrides à luminescence retardée utilisables dans l'imagerie du petit animal [92]

L'élément clé de l'imagerie du petit animal est basé sur une nouvelle génération de nanoparticules émettant dans une zone proche de l'infrarouge. Ces nanoparticules peuvent être optiquement excitées *in vivo* [92]. La durée de leur luminescence peut atteindre plusieurs heures ce qui permet de supprimer le bruit de fond provenant de leur excitation *in situ*, d'améliorer ainsi la détection de ces nanoparticules dans des organes profonds et de suivre en temps réel leurs biodistributions des heures après l'injection.

Dans le domaine cosmétique, des microcapsules incorporant des filtres UV ou améliorant la stabilité de principes actifs sont développées pour la protection et les soins de la peau [1] (Fig. 19).



Figure 19 : Microcapsule hybride à base de silice pour le relargage contrôlé des principes actifs [1]

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

Pour finir, certains ORMOCERs biocompatibles qui présentent des propriétés similaires au système dentaire, c'est-à-dire, la dureté, l'élasticité et la dilatation thermique, sont utilisés comme des composites de remplissage pour les soins dentaires (Fig. 20). Ces matériaux présentent une rétraction réduite, sont non toxiques et suffisamment opaques aux rayons X. Ils sont faciles à utiliser par les dentistes car ils pénètrent facilement dans la cavité et durcissent rapidement sous l'effet des UV [1].

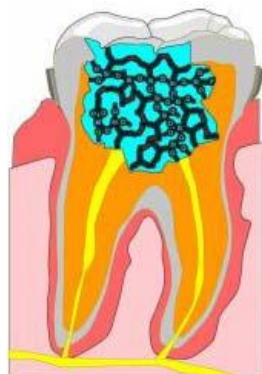


Figure 20: ORMOCER®s pour des applications dentaires [1]

6.3 Nanocomposites piézoélectriques

Nos travaux s'inscrivent dans ce très vaste domaine de recherches et d'applications que constituent les nanocomposites à matrice polymère. Ils concernent plus particulièrement la synthèse et la caractérisation de nanocomposites à matrice polymère thermoplastique chargée par des nanoparticules piézoélectriques. A notre connaissance, aucune application commerciale de nanocomposite piézoélectrique polymère/nanoparticules n'existe à ce jour. Cependant, d'un point de vue académique, ce domaine semble se développer comme en témoigne certains travaux très récents.

Par exemple, K. Loh et D. Chang ont étudié les propriétés mécaniques et piézoélectriques de films de ZnO-PSS / PVA³ en faisant varier le pourcentage massique de ZnO-PSS de 0 à 60 % [55]. Ils ont démontré la possibilité d'obtenir, à partir d'une matrice non piézoélectrique et de nanocharges piézoélectriques, un nanocomposite piézoélectrique dont les propriétés d'usage sont comparables au PVDF, polymère piézoélectrique de référence. La réponse obtenue est

³ PSS : poly (sodium 4 – styrenesulfonate)

PVA : poly (vinyl alcohol)

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

illustrée sur la figure 21. Ils ont montré aussi que le module d'Young du nanocomposite passe de 340 MPa à 1080 MPa lorsque le pourcentage massique de ZnO-PSS passe de 0 à 50%. Le comportement des films ZnO-PSS / PVA devient de plus en plus de type fragile lorsque la fraction massique de ZnO-PSS augmente. Cependant, les origines physiques de la piézoélectricité ne sont pas clairement discutées puisque aucune mention n'est faite sur l'orientation des nanoparticules de ZnO. Aucun champ électrique n'est appliqué au cours du procédé d'élaboration pourtant la réponse piézoélectrique semble tout à fait importante. Nous avons contacté les auteurs de ce papier mais eux-mêmes ne semblent pas bien connaître l'état de dispersion et d'orientation des nanocharges de ZnO. On pourrait penser à une « auto-orientation » ou à une auto-organisation si les molécules de PSS jouent le rôle d'un tensioactif [93] mais l'absence de spectre de diffraction des rayons X ne permet pas de conclure quant à l'origine de cette réponse piézoélectrique d'autant plus que les images MEB montrent la présence d'agrégats résiduels.

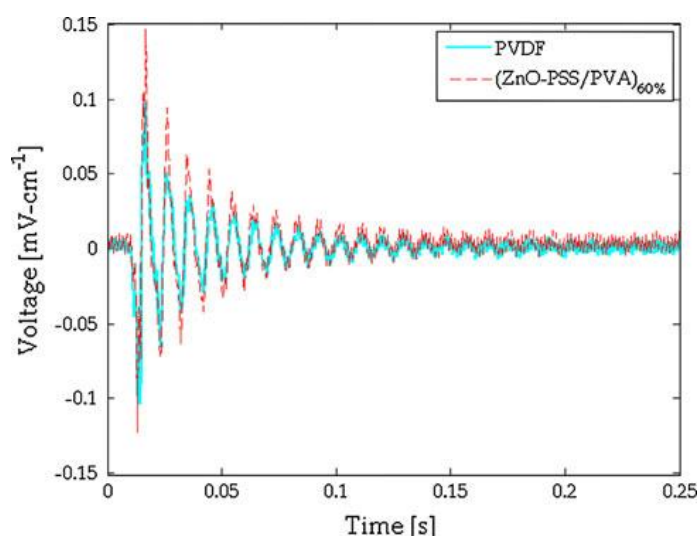


Figure 21 : Superposition des tensions normalisées d'un film (ZnO-PSS / PVA) 60% massique de ZnO-PSS et d'un film PVDF commercial [55]

Nous verrons au paragraphe suivant les critères qui nous ont guidés dans le choix de notre matrice et des nanoparticules.

7 Choix des matériaux pour la réalisation d'un nanocomposite piézoélectrique à propriétés optiques non linéaires

Comme nous l'avons vu au début du chapitre, il existe de nombreuses matrices polymères, susceptibles d'être utilisées pour réaliser des matériaux nanocomposites. Les matériaux étudiés dans nos travaux doivent obéir aux impératifs du développement durable. Nous nous sommes donc orientés vers une matrice thermoplastique recyclable, à savoir le PMMA que nous avons renforcé avec le PTMPTA. D'autre part, la matrice doit pouvoir accepter un taux de charges suffisant en nanoparticules pour présenter les propriétés voulues et une transparence suffisante pour les études et applications en optique non linéaire, où l'on travaille dans le domaine visible ou proche infra-rouge.

7.1 Pourquoi le PMMA

Parmi les nombreux polymères thermoplastiques, le poly (méthacrylate de méthyle) (PMMA) est un polymère thermoplastique transparent, inodore et non toxique déjà utilisé dans de nombreux secteurs : dispositifs optiques [94], prothèses dentaires, implants oculaires en ophtalmologie [95], en chirurgie orthopédique pour fixer des implants et remodeler les os endommagés [96], en chirurgie esthétique pour réduire les rides et les cicatrices de façon permanente [97]. Le PMMA présente plusieurs avantages tels qu'une assez bonne flexibilité et une bonne stabilité dimensionnelle [98]. Cependant, cette matrice polymère se caractérise par une faible stabilité thermique et des faibles propriétés mécaniques à cause d'une absorption élevée de l'humidité due à la présence d'un groupe hydrophile à savoir le groupe carbonyle [99, 100].

L'ajout de nanoparticules inorganiques peut améliorer ou apporter de nouvelles propriétés à ce polymère. On peut citer par exemple les études suivantes relevées dans la bibliographie :

- nanocomposites transparents aux propriétés mécaniques de surfaces renforcées en termes de dureté (silice-PMMA [101], ZrO_2 -PMMA [102]),
- revêtements nanocomposites anti-corrosion (PMMA-argiles [103]),
- nanocomposites photoluminescents (ZnS/PMMA [104] et $\text{LaPO}_4(\text{Tb, Ce})/\text{PMMA}$ [105]).

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

Nous avons retenu le PMMA comme matrice d'étude car il répond à nos critères :

- transparence,
- thermoplastique,
- facilité d'incorporer des charges de nanoparticules dans le fondu ou dans un solvant du PMMA et ceci en quantité suffisante pour les caractérisations et les applications futures,
- polymérisation assez facile (par exemple par photopolymérisation).

7.2 Pourquoi le PTMPTA

Le TMPTA (triacrylate de triméthylolpropane) est un monomère trifonctionnel qui possède trois liaisons vinyliques dans sa structure moléculaire (Fig. 22). La polymérisation in situ de TMPTA peut conduire à la formation d'un composé réticulé [106], ce qui peut améliorer les propriétés chimiques, mécaniques et thermiques des nanocomposites à base de PMMA / Fe (IO₃)₃.

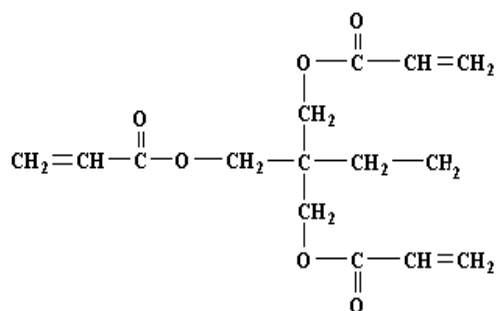


Figure 22 : Structure moléculaire de TMPTA

Le TMPTA est utilisé dans la fabrication des encres, des adhésifs et des colles acryliques. On peut retrouver ce produit aussi dans les phares d'automobiles, les composants plastiques destinés à l'industrie médicale ainsi que dans la formulation des polymères de béton ou des polymères dentaires [107].

7.3 Pourquoi l'iodate de fer

L'iodate de fer $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ a été découvert en 1934 par A. Von Endrédy [108]. A l'époque, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ obtenu par co-précipitation a été tout d'abord supposé amorphe mais des travaux ultérieurs ont mis en évidence une structure cristalline non-centrosymétrique pour des cristaux obtenus par croissance en solution bouillante d'acide nitrique [109].

Les travaux réalisés ces dernières années au laboratoire Symme à Annecy [110, 111], ont montré que selon les conditions de synthèse, l'iodate de fer peut se présenter sous forme amorphe ou sous forme d'un composé cristallin non-centrosymétrique appartenant au groupe d'espace $P6_3$ (Fig. 23) et possédant un moment dipolaire permanent.

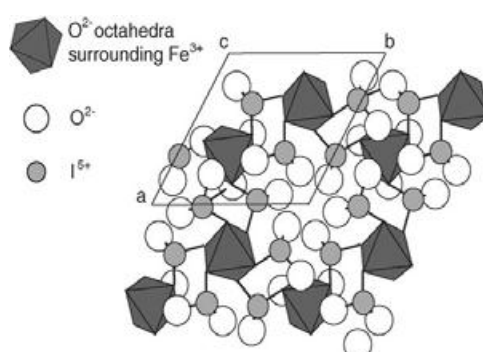


Figure 23: Structure cristalline de l'iodate de fer [111]

Les principales données expérimentales relatives à l'iodate de fer, préparé par co-précipitation d'acide iodique et de nitrate de fer dans une phase aqueuse, sont présentées dans le tableau ci-dessous :

Formule chimique	$\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ »
Groupe d'espace	$P6_3$
Paramètres de maille	$a=9,2318 \text{ \AA}$; $c=5,2297 \text{ \AA}$
Masse molaire	$580,55 \text{ g/mol}$
Masse volumique	$4,86 \text{ g/cm}^3$
Température de décomposition	450°C
Solubilité dans l'eau froide	peu soluble ($0,35 \text{ g/l}$)

Tableau 5 : Données expérimentales sur l'iodate de fer [111]

La réponse optique non linéaire des nanocristaux d'iodate de fer est excellente et comparable à celle des monocristaux les plus efficaces tels que BaB_2O_4 et LiNbO_3 [112, 113, 114].

Choix du système nanocomposite piézoélectrique à propriétés ONL

La structure cristalline de l'iodate de fer laisse supposer aussi des propriétés piézoélectriques, qui n'ont cependant pas encore pu être mesurées car ce composé n'existe pas à l'état massif. Enfin, on peut noter qu'au début de ces travaux de thèse, l'iodate de fer était le seul composé nanométrique non-centrosymétrique rapporté dans la littérature possédant à la fois des propriétés optiques non linéaires et une structure devant conduire à des propriétés piézoélectriques.

C'est pourquoi, dans ce travail de thèse, nous avons étudié tout d'abord les conditions d'élaboration de nanoparticules d'iodate de fer, de taille et de forme contrôlées. Nous avons ensuite consacré nos travaux à l'insertion de ces nanocristaux dans une matrice PMMA afin d'obtenir un nanocomposite présentant des propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires.

Chapitre 2: La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

Introduction

Les microémulsions (qui seront notées ici ME) sont des « dispersions » transparentes dont le concept a été introduit par Hoar et Schulman en 1943 [115]. Alors qu'ils nettoyaient leurs matériels de laboratoire avec des émulsions troubles, celles-ci sont devenues transparentes après ajout d'un alcool (en l'occurrence un pentanol). Ils ont compris qu'ils avaient dispersé en solution aqueuse des petites gouttelettes d'huiles stabilisées par ce que nous appelons aujourd'hui des tensioactifs. Ces gouttelettes avaient un diamètre si petit qu'elles étaient invisibles en lumière blanche. Au regard du spectre en longueur d'onde de la lumière visible, de 0,4 à 0,8 μm , des suspensions de nanostructures de quelques nanomètres voire de quelques dizaines de nanomètres apparaissent en effet comme un milieu homogène. L'existence de cette structure nanométrique encore théorique a été confirmée plus tard par l'utilisation de différentes techniques expérimentales telles que la diffusion des rayons X aux petits angles [116], la diffusion de la lumière [117], la microscopie électronique [118] et la viscosimétrie [119].

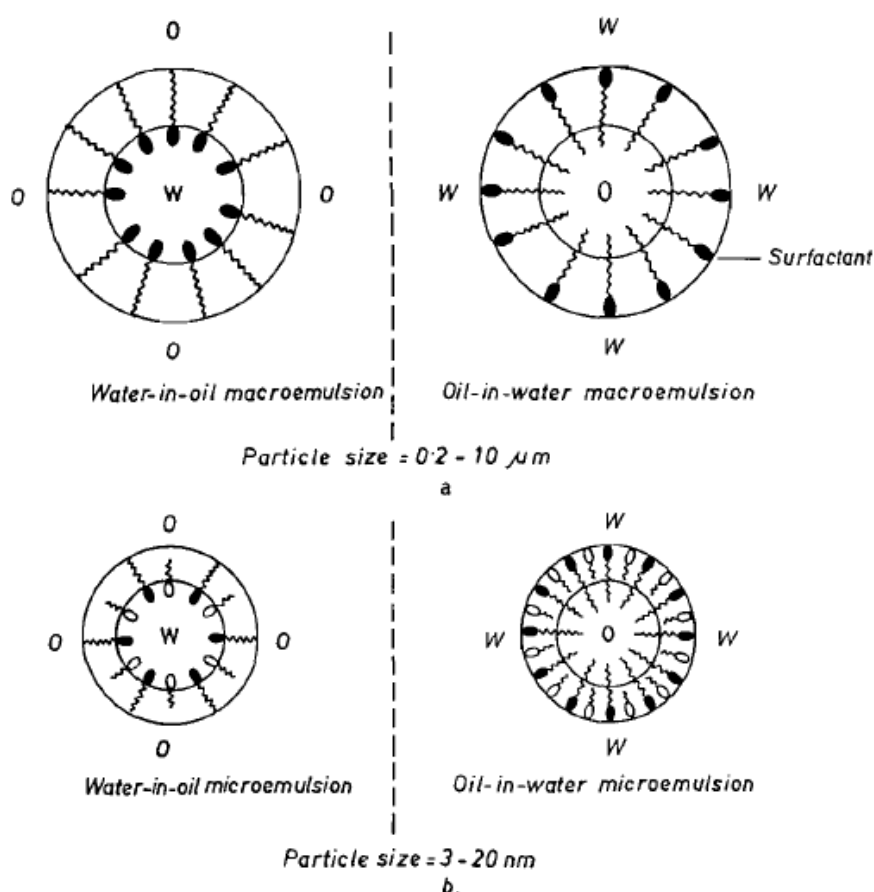


Figure 1: Les caractéristiques structurales et les tailles typiques (d'après [120]) dans une macroémulsion (a) et dans une microémulsion (b)

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

Une microémulsion est définie comme un mélange d'eau et d'une phase organique (généralement de l'huile), stabilisée par un tensioactif et éventuellement un co-tensioactif [120]. On distingue deux types de microémulsions :

- **les micelles inverses** : l'eau est dispersée dans une phase organique (conventionnellement notées w/o pour *water in oil*),
- **les micelles directes** : une phase organique est dispersée dans l'eau (notées o/w pour *oil in water*).

Contrairement aux macroémulsions, les microémulsions sont des dispersions isotropes, optiquement transparentes, thermodynamiquement stables, de faible viscosité et les gouttelettes de la phase dispersée ont une taille (Fig. 1) présentant au moins un ordre de grandeur plus faible (3 - 20 nm) que les macroémulsions classiques (0,2 à 10 μm) [120].

Grâce à leurs propriétés particulières de stabilité thermodynamique, de très faible tension interfaciale et de capacité à solubiliser des liquides non miscibles, les microémulsions font aujourd'hui l'objet d'un effort de recherche particulièrement soutenu au niveau universitaire et industriel [121]. Les domaines d'applications propres aux ME sont en effet nombreux :

- la récupération assistée du pétrole (*enhanced oil recovery*) [122]: cette technique consiste à rajouter des tensioactifs dans des réservoirs de pétrole pour diminuer la tension interfaciale entre le pétrole brut et le réservoir de saumure afin de mobiliser le pétrole qui reste piégé dans les réservoirs. Cette technique a été utilisée avec succès en mer du Nord.
- la combustion : l'un des avantages directs des microémulsions à base de combustibles est la présence d'eau dans une structure stable [121, 123, 124, 125]. Lors de la combustion la vaporisation de l'eau permet de réduire la chaleur dégagée ainsi que la température de combustion, ce qui induit une diminution du taux d'émission des gaz comme les oxydes d'azote (NO_x), le monoxyde de carbone (CO) ainsi qu'une amélioration de la pulvérisation du carburant. Un autre avantage de ce système est

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l’art

l’augmentation de l’indice d’octane de l’essence et du nombre correspondant d’octane pour les carburants diesel [126].

- la cosmétique : l’utilisation de microémulsions dans des produits cosmétiques facilite la pénétration dans la peau des principes actifs. Les ME sont de ce fait aujourd’hui présentes dans des soins de beauté, des lotions de rasage pour hommes, des soins capillaires et même dans des parfums [121, 127].
- les produits pharmaceutiques : l’utilisation des microémulsions permet ici de réduire les effets secondaires des médicaments, de par leurs plus faibles dosages [121]. Les ME sont ainsi utilisées dans la libération contrôlée de médicaments [128] tels que les agents anti-tumoraux, les anti-inflammatoires et les anxiolytiques.
- la synthèse chimique de nanoparticules qui sera plus particulièrement détaillée au paragraphe 4: les microémulsions offrent une nouvelle voie pour la synthèse d’une grande variété de nanoparticules pour différents domaines d’applications technologiques tels que la cosmétique, la nanomédecine (marquage cellulaire, traitements par hyperthermie...), la peinture ou bien encore la catalyse, l’électronique et l’optique [121].

1 Généralités sur les tensioactifs

Un tensioactif est une molécule amphiphile [129], c'est-à-dire qu'elle présente deux parties de polarité différente, l'une lipophile (miscible dans l'huile) et apolaire, l'autre hydrophile (miscible dans l'eau) et polaire (Fig. 2).

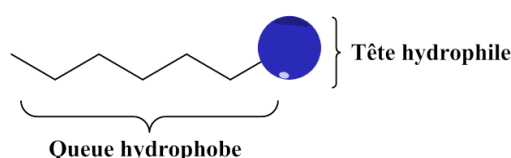


Figure 2 : Représentation schématique d'une molécule de tensioactif

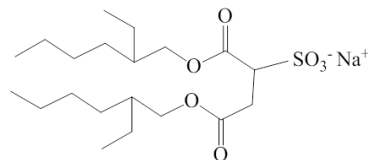
Le caractère amphiphile des tensioactifs permet d'abaisser la tension interfaciale entre deux liquides non miscibles, par exemple l'eau et l'huile, et de stabiliser ainsi le mélange eau /huile. La partie lipophile (hydrophobe) d'un tensioactif est généralement constituée d'une longue chaîne carbonée avec parfois un dérivé halogéné ou oxygéné. On peut trouver aussi des tensioactifs avec une chaîne siloxane. La partie hydrophile, quant à elle, est constituée d'un groupement ionique ou fortement polaire.

Selon la nature du groupement polaire hydrophile, on distingue quatre groupes de tensioactifs (Fig. 3) :

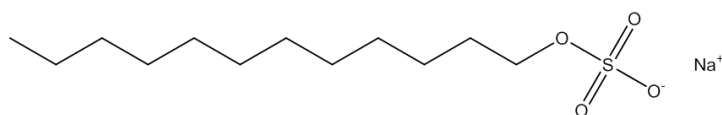
- les tensioactifs anioniques dont la partie hydrophile est chargée négativement. Par exemple : le diéthylhexyl sulfosuccinate de sodium (ou AOT), le sulfate de dodécyle et de sodium (ou SDS). Le contre-ion, Na^+ , est lui chargé positivement,
- les tensioactifs cationiques dont la partie hydrophile porte une charge positive. Par exemple : le cetylpyridinium chloride (ou CPC) et le bromure d'hexadecyl triméthylammonium (ou CTAB). Le contre-ion, respectivement, Cl^- et Br^- , est lui chargé négativement,
- les tensioactifs non-ioniques : la partie hydrophile est sans charge apparente ionique, par exemple le marlophen NP12 ((Isononylphenoxy) poly (ethylene oxide)) et le triton X- 100,

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

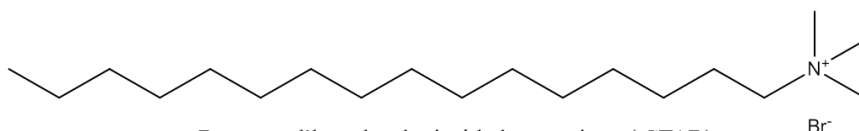
- les tensioactifs amphotères ou zwitterioniques pour lesquels deux charges positives et négatives peuvent être présentes dans la partie hydrophile du tensioactif. Par exemple, l'oxyde de lauryldiméthylamine (ou LDAO).



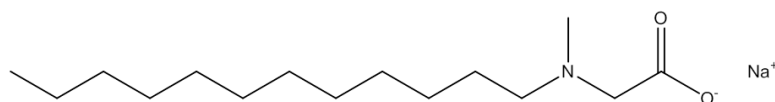
Diéthylhexyl sulfosuccinate de sodium (AOT)



Sulfate de dodécyle et de sodium (SDS)

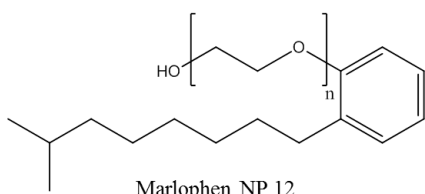


Bromure d'hexadécyl triméthylammonium (CTAB)

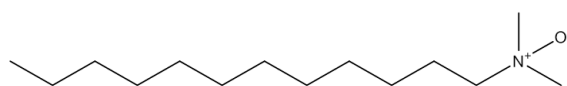


N- lauryl sarcosine de sodium

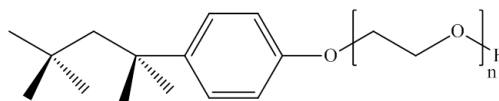
Tensioactifs ioniques



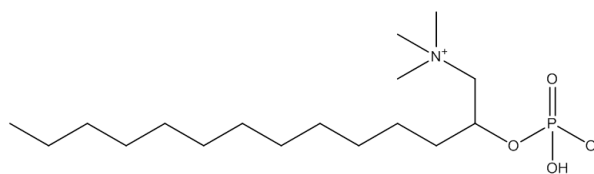
Marlophen NP 12



Oxyde de lauryldiméthylamine (LDAO)



Triton X- 100



Dodécylphosphocholine

Tensioactifs non-ioniques

Tensioactifs amphotères

Figure 3 : Structures chimiques de différentes classes de tensioactifs selon la nature de leur tête hydrophile, une partie de la référence [130]

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

Les tensioactifs de par leur nature viennent donc se placer aux interfaces avec l'eau, tête hydrophile coté aqueux. Dans un milieu aqueux en contact avec l'air en particulier, ils se localisent sur la surface et lorsque la concentration de tensioactifs augmente, la tension de surface eau/air est réduite (Fig. 4). Selon la loi de Gibbs, cette diminution est directement proportionnelle à la concentration en tensioactifs [129].

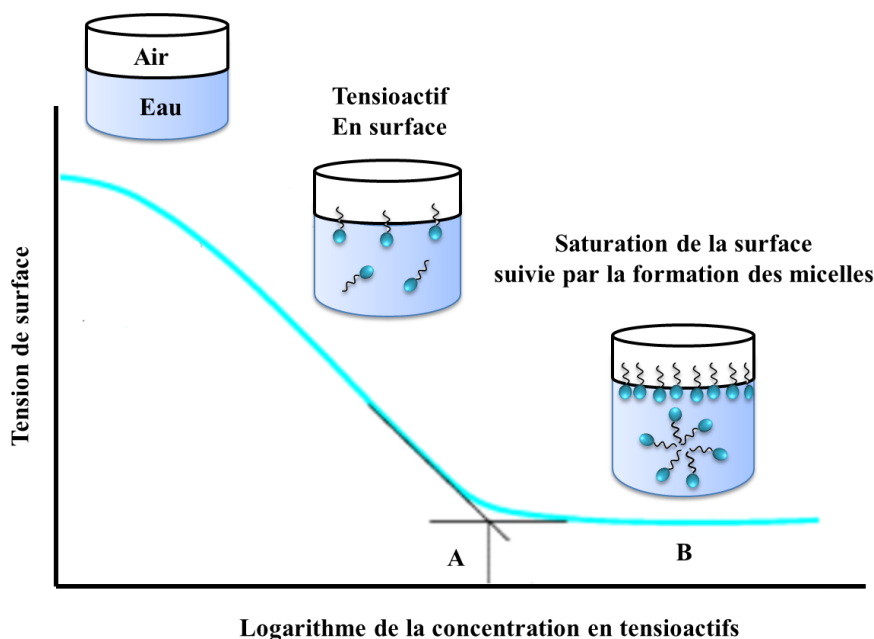


Figure 4 : Variation de la tension superficielle d'une solution en fonction de la concentration totale en tensioactifs

Par contre, au-delà d'une concentration critique - concentration micellaire critique ou cmc - en tensioactifs (Fig. 4, point A), la surface est saturée : les tensioactifs ajoutés ne peuvent plus se placer à la surface et ils forment alors leur propre interface dans la solution sous forme de micelles (Fig. 4, point B). Notons que la tension de surface reste donc constante pour toutes les concentrations en tensioactifs supérieures à la cmc. Des valeurs typiques de cmc sont indiquées dans le tableau 1 en fonction du type de tensioactif.

Si la nature de la charge de la partie hydrophile des tensioactifs influence peu la valeur de cmc (Tab. 1), la charge de la tête hydrophile, le nombre de valence du contre-ion, la température, la pression et les additifs semblent avoir une influence plus importante [129]. Par exemple, la valeur de la cmc du chlorure de dodécyle triméthyle ammonium (DTAC) est d'environ 20 mM alors que pour un tensioactif non ionique, l'éther de glycol monododecyl hexaéthylène ($C_{12}E_6$), celle-ci est de 0,09 mM [129].

Type de tensioactif	Valeur de cmc (M)
Anioniques	10^{-3} - 10^{-2}
Cationiques	10^{-3} - 10^{-1}
Non-ioniques	10^{-5} - 10^{-4}
Amphotères	10^{-3} - 10^{-1}

Tableau 1 : Valeurs typiques de cmc pour de faibles concentrations d'électrolyte et à température ambiante [129]

De plus, l'un des paramètres importants qui caractérisent les tensioactifs ioniques et non ioniques est le paramètre de courbure r [131, 132, 133] :

$$r = v / (a.l)$$

avec :
 a : la surface occupée par la tête polaire au contact de l'interface,
 v : le volume effectif du tensioactif,
 l : la longueur maximale de la chaîne aliphatique du tensioactif.

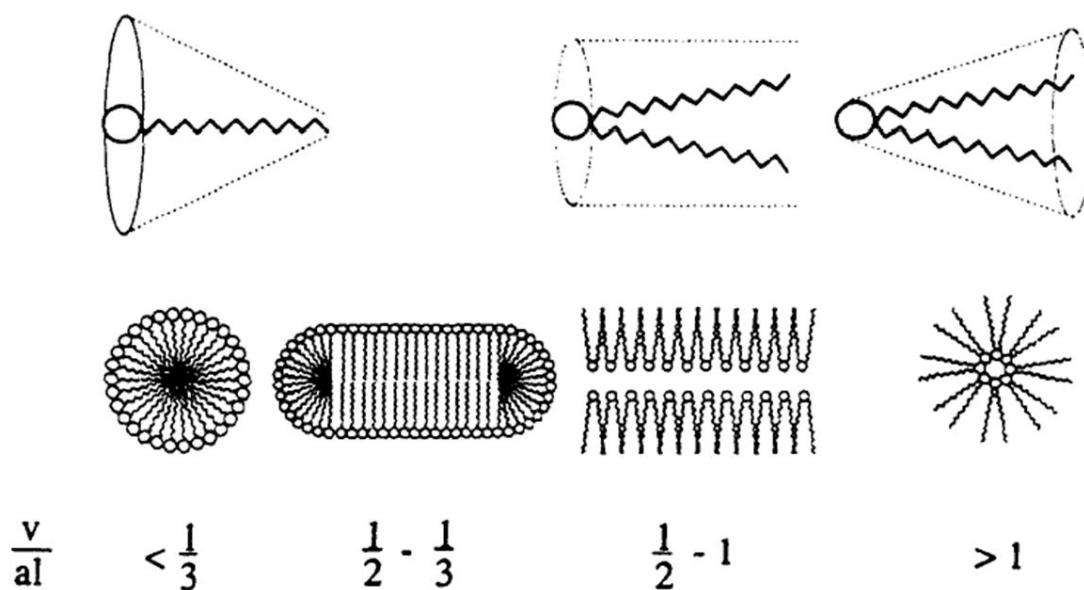


Figure 5 : Les différentes mésophases possibles prévues pour les différentes géométries de la molécule de tensioactif en fonction de la valeur du paramètre de courbure [133]

Ce paramètre r , introduit par Israelachvili et al [131], permet de prédire la courbure du film de tensioactifs et le type de microémulsion grâce à la structure de la molécule de tensioactif (Fig. 5).

Ainsi, selon le type de microémulsion :

- si $r < 1/3$, des micelles sphériques directes se forment spontanément,
- si $1/3 \leq r < 1/2$, on observe une formation d'agrégats sous forme de tiges,
- si $1/2 \leq r \leq 1$, la présence de phases lamellaires est observée,
- si $r > 1$, on a formation de micelles inverses sphériques.

Une autre approche permet de relier le type de structure et la courbure spontanée du film : il s'agit de la balance hydrophile-lipophile, ou HLB (*Hydrophilic to Lipophilic Balance*) définie comme l'attraction relative simultanée du tensioactif pour les deux phases du système de l'émulsion, en l'occurrence l'eau et l'huile. Pour former des micelles inverses, il faut en effet utiliser un tensioactif à tendance lipophile. A l'inverse pour former des micelles directes, le tensioactif doit avoir une tendance hydrophile. Le concept de HLB introduit par Griffin a été développé par Davies [129]. Celui-ci a proposé une équation empirique pour définir la HLB en affectant une constante H aux groupes hydrophiles et L aux groupes hydrophobes :

$$HLB = [(n_H \times H) - (n_L \times L)] + 7$$

n_H et n_L sont les rapports du nombre de ces groupes par molécule de tensioactif.

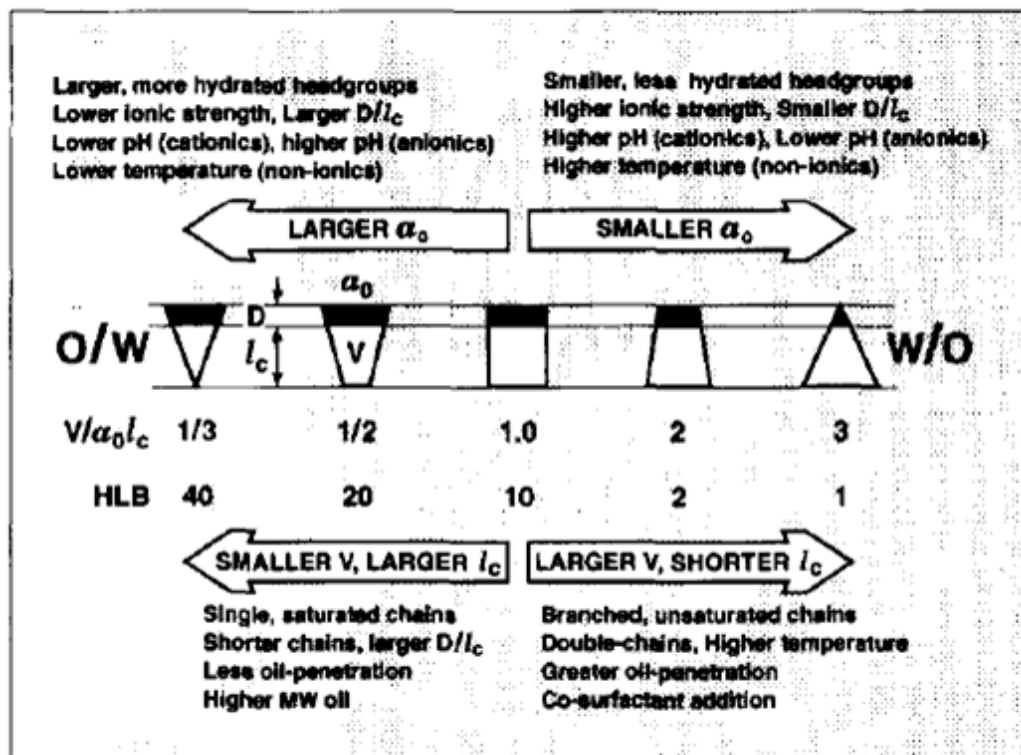


Figure 6: Effet des paramètres géométriques et des conditions expérimentales sur le paramètre de courbure et la HLB [134]

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

Suivant cette définition, les micelles inverses se forment pour une $HLB < 10$. Comme le montre la figure 6 le paramètre de courbure et la HLB décrivent en fait le même concept. Le tensioactif AOT par exemple a une valeur de HLB d'environ 10,2 [135] ainsi qu'une structure moléculaire en forme de cône avec un paramètre de courbure $r > 3$. Ces deux critères sont favorables à la formation de micelles inverses dans les systèmes eau/huile.

Citons enfin le cas des tensioactifs non ioniques qui forment des microémulsions sensibles à la température car les groupes hydrophiles de ces tensioactifs se déshydratent quand la température augmente. Ceci provoque une migration des tensioactifs de la phase aqueuse vers la phase organique et la courbure du film change ainsi du positif au négatif. Ce point critique, la température d'inversion de phase (TIP), a été mis en évidence par Mike Shinoda et son équipe [129]. On a ainsi :

- pour $T < TIP$, la formation de micelles directes avec des tensioactifs essentiellement dans la phase aqueuse,
- pour $T = TIP$, l'apparition de phases intermédiaires qui coexistent. La courbure spontanée du film est égale à 0 et la valeur de HLB est environ égale à 10,
- pour $T > TIP$, la formation de micelles inverses, les tensioactifs étant essentiellement dans la phase organique.

2 Formation et stabilité d'une microémulsion

Une microémulsion se forme spontanément [120] quand la variation de l'énergie libre de formation devient négative selon la relation thermodynamique :

$$-\Delta G = \gamma_{o/w} \Delta A - T \Delta S$$

où $\gamma_{o/w}$ est la tension interfaciale entre la phase organique et l'eau, ΔA la variation d'aire de surface en raison de l'émulsification et $T \Delta S$ un terme entropique discuté plus loin.

A l'inverse des émulsions, les microémulsions se forment spontanément et ces systèmes auto-organisés de phases en équilibre thermodynamique dépendent peu de la tension interfaciale.

Plusieurs théories sur la formation des microémulsions ont été proposées. On peut les classer en trois catégories principales [120] :

- la théorie de la solubilisation : ce concept introduit par Gillberg [136] considère les systèmes micellaires comme des systèmes gonflés, dans lesquels on peut solubiliser l'eau et des solvants organiques soit dans des micelles inverses soit dans des micelles directes.
- la théorie du film de tensioactifs [120] : celle-ci présente le film de tensioactifs comme une bicouche avec des propriétés interfaciales différentes selon les phases (aqueuse ou organique). Ce film permet de réduire la tension interfaciale (γ_i) entre l'eau et les solvants organiques. La tension interfaciale peut être définie [137] comme :

$$\gamma_i = \gamma_{o/w} - \pi_i$$

avec $\gamma_{o/w}$ la tension interfaciale entre l'eau et la phase organique (sans la présence de film de tensioactif) et π_i la pression de diffusion du film. A l'équilibre, γ_i tend vers zéro. Notons que les films de surface peuvent être caractérisés par trois paramètres principaux : la tension, la rigidité de courbure et la courbure spontanée. Les paramètres du film déterminent les propriétés statiques et dynamiques de la

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

microémulsion comme le comportement de phase, la structure, la stabilité et la capacité de solubilisation. Ces propriétés dépendent aussi des contraintes ressenties par le film [69].

- la théorie thermodynamique : Eli Ruckenstein fut parmi les premiers auteurs à proposer une approche thermodynamique pour obtenir des informations sur la stabilité des microémulsions et sur la taille des micelles [136, 138]. La variation de l'énergie libre de mélange $\Delta G_m(R)$ en fonction du rayon R des micelles pour un volume de mélange constant, a été définie comme :

$$\Delta G_m(R) = \Delta G_1 + \Delta G_2 - T\Delta S_m$$

où ΔG_1 est l'énergie libre interfaciale, ΔG_2 l'énergie d'interaction entre les micelles et ΔS_m l'entropie de mélange.

Dans cette modélisation, le rôle de la tension interfaciale dans la formation des microémulsions a été mis en évidence. Pour qu'il y ait formation de microémulsions, il faut que la valeur de $\Delta G_m(R)$ soit négative. Le rayon R de micelle pour lequel la valeur de $\Delta G_m(R)$ est minimale est notée R^* . Ce rayon correspond à une taille de micelles pour laquelle la microémulsion est la plus stable pour un volume de mélange donné. R^* peut être obtenu si :

$$\left. \frac{d\Delta G_M}{dR} \right|_{R=R^*} = 0 \quad \text{et si} \quad \left. \frac{d^2\Delta G_M}{d^2R} \right|_{R=R^*} > 0$$

L'étude de ces fonctions montre que la variation de l'énergie libre de mélange en fonction de R suit généralement l'une des quatre courbes qui sont illustrées en figure 7.

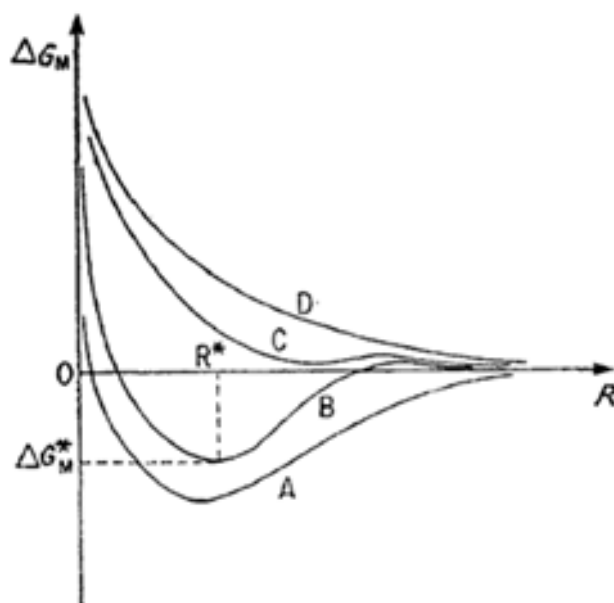


Figure 7: Variation de ΔG_m en fonction de R [138]

Dans les cas C et D, la variation d'énergie libre est toujours positive, donc les émulsions formées sont thermodynamiquement instables. Pour les cas A et B, la variation d'énergie libre est négative pour une certaine plage de valeurs de R , ce qui signifie que toute microémulsion dont les micelles ont un rayon dans cet intervalle est thermodynamiquement stable.

3 Comportement des phases des systèmes tensioactif / eau / phase organique

En fonction de leur composition, les systèmes ternaires eau / phase organique / tensioactif ou quaternaires avec un co-tensioactif, présentent à l'équilibre une ou plusieurs phases (Fig. 8), répertoriées dans la classification dite de Winsor [120] : soit une microémulsion seule (cas appelé Winsor IV), soit une microémulsion en équilibre avec une phase organique (Winsor I), avec une phase aqueuse (Winsor II) ou avec les deux (Winsor III).

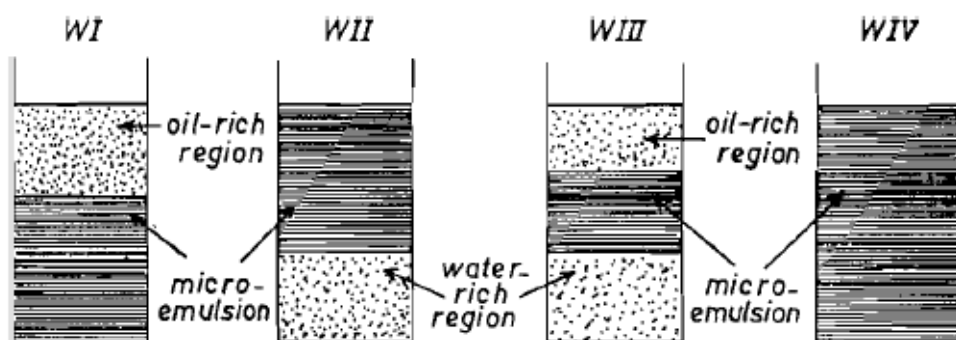


Figure 8: classification de Winsor [120]

Il s'avère que la tension interfaciale passe par un minimum très faible ($\sim 10^{-7}$ N/m) pendant l'apparition de la phase III. Ce phénomène est particulièrement recherché dans la récupération améliorée du pétrole. La phase III se caractérise aussi par une co-solubilisation de quantités égales d'eau et de la phase organique tout en utilisant une faible quantité de tensioactifs. Cette situation est aussi très recherchée dans certaines applications cosmétiques (comme les parfums sans alcool) et pharmaceutiques.

P.A. Winsor a synthétisé ses travaux de recherche sur le comportement de phases des systèmes eau/solvant organique/tensioactif dans un ouvrage paru dès 1954 [139]. Pour les interpréter, Winsor a introduit un nouveau concept, le rapport R entre les interactions des molécules de tensioactifs localisées à l'interface avec les molécules voisines des phases organique et aqueuse :

$$R = A_{SO} / A_{SW}$$

où A représente les interactions moléculaires par unité d'aire interfaciale et S , O , W les indices respectifs du tensioactif, du solvant organique et de l'eau. Ces interactions sont illustrées sur la figure 9.

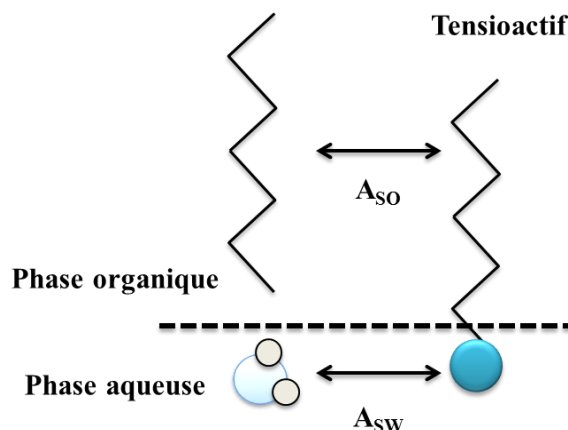


Figure 9 : Interactions entre une molécule de tensioactif adsorbée à l'interface et les molécules voisines d'eau et de la phase organique de part et d'autre de l'interface [140]

Selon Winsor [139], le rapport R des énergies de cohésion résultant de l'interaction de la couche interfaciale avec la phase organique et des énergies résultant des interactions avec l'eau, détermine la courbure interfaciale privilégiée ainsi que la structure de la phase eau/tensioactif/solvant organique :

- si $R > 1$, les interactions lipophiles sont les plus fortes et l'interface tend à augmenter sa surface de contact avec le solvant organique tout en diminuant sa surface de contact avec l'eau, produisant ainsi des micelles inverses. En présence d'une grande quantité d'eau, on a la formation d'un système diphasique qui correspond au cas II de Winsor,
- si $R = 1$, on a une couche interfaciale équilibrée, et on obtient ainsi le cas III de Winsor,
- si $R < 1$, les interactions hydrophiles sont les plus fortes et l'interface tend à augmenter sa surface de contact avec l'eau tout en diminuant sa surface de contact avec le solvant organique, produisant ainsi des micelles directes. En présence d'une grande quantité de solvant organique, on a formation d'un système diphasique correspondant au cas I de Winsor.

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

Suivant le rapport R , on obtient donc des diagrammes de phase caractéristiques appelés diagrammes de Winsor I, II ou III, qui sont représentés sur la figure 10.

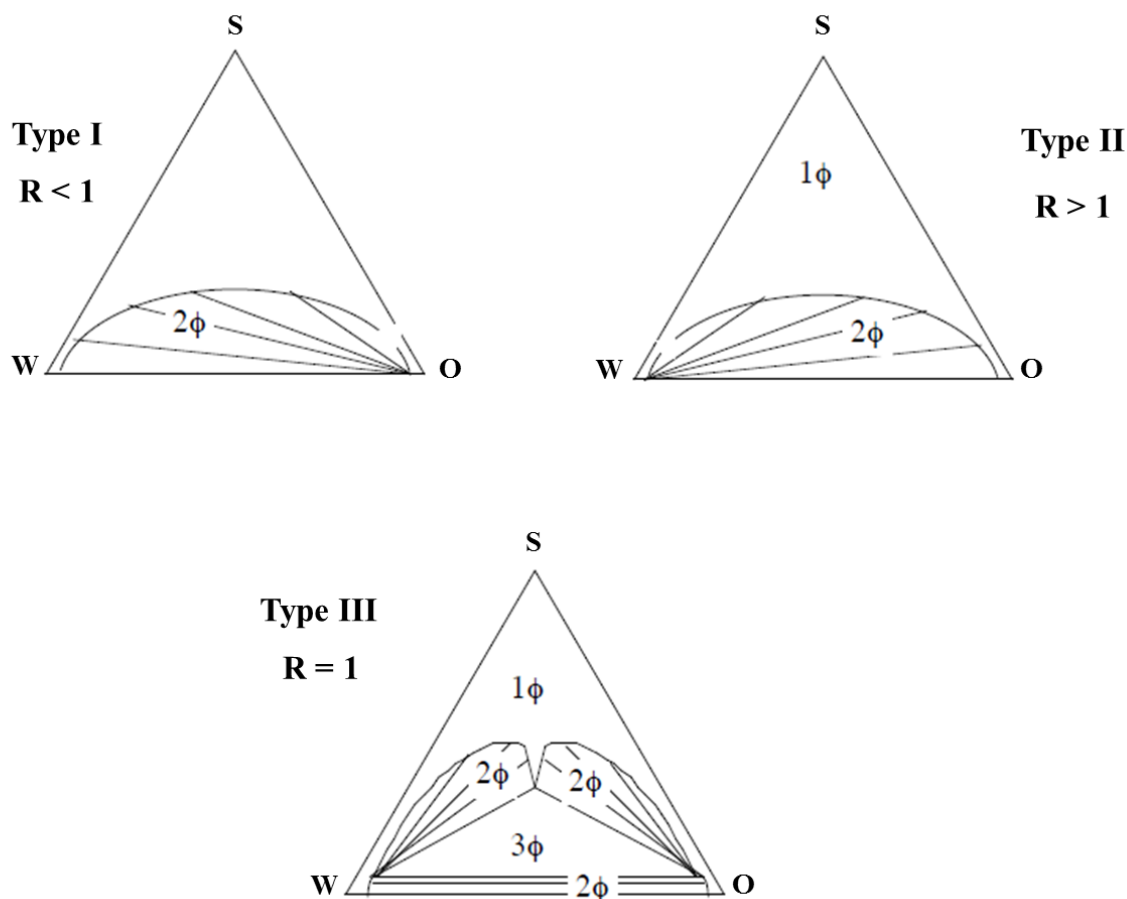


Figure 10 : Les trois types de diagrammes de Winsor observés suivant la valeur du rapport R [140]. W, O et S représentent respectivement l'eau, l'huile et le tensioactif.

Dans ces diagrammes, on constate une zone polyphasique (en général biphasique) entre les sommets W (phase aqueuse) et O (phase organique). La largeur de cette zone diminue, lorsqu'on va vers une région plus riche en tensioactif ce qui traduit que ce dernier rend les phases aqueuse et organique plus compatibles. À partir d'une certaine concentration en tensioactif comprise entre 10% et 50%, la zone polyphasique disparaît et le tensioactif « cosolubilise » la phase aqueuse et la phase organique sous forme de structures plus ou moins bien organisées, telles que des microémulsions ou des gels (Winsor IV) [140].

Les lignes tracées dans la zone biphasique sont appelées lignes de conjugaison ou de partage. L'inclinaison de ces lignes indique que la plus grande partie du tensioactif se trouve dans la phase aqueuse, dans le cas Winsor I, ou dans la phase organique dans le cas de Winsor II [140].

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

Dans le cas du diagramme Winsor III, il existe une zone triphasique, inscrite dans un triangle, dans laquelle on trouve une microémulsion (dont la composition correspond au sommet supérieur du triangle) contenant pratiquement tout le tensioactif et deux autres phases constituées de la phase aqueuse et la phase organique pratiquement pures [140, 141, 139].

Ces modèles sont très importants pour expliquer qualitativement le comportement de phase. Cependant leur intérêt est limité par la difficulté de déterminer expérimentalement les différentes énergies d'interaction.

Un exemple simplifié de diagramme de phase de système ternaire eau/tensioactif/huile est illustré sur la figure 11.

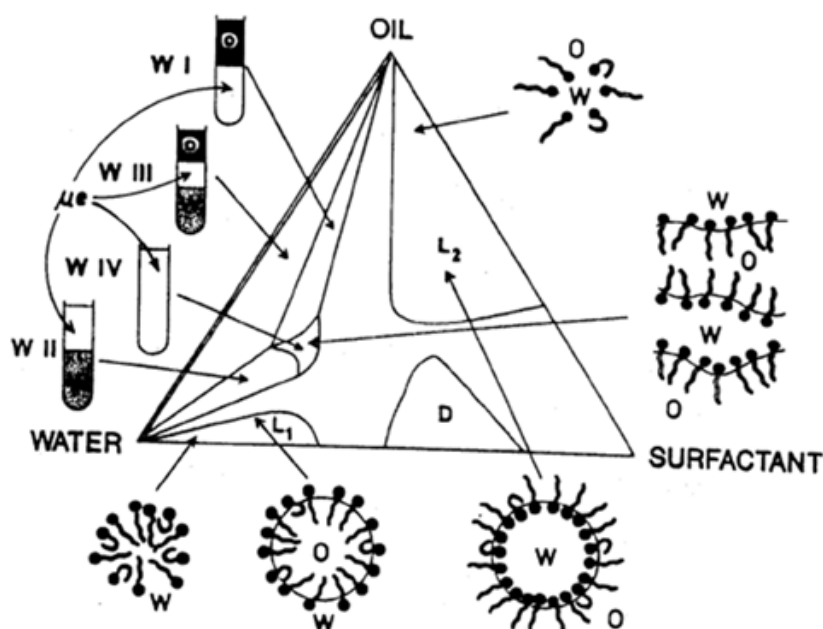


Figure 11: Diagramme ternaire eau/tensioactif /huile représentant les classifications de Winsor et les structures internes probables [121]

Ce diagramme montre l'effet de la composition du système ternaire sur le nombre et la structure des différentes phases qui peuvent exister à l'équilibre. Chaque sommet de ce diagramme représente 100% d'eau, de tensioactif ou de phase organique.

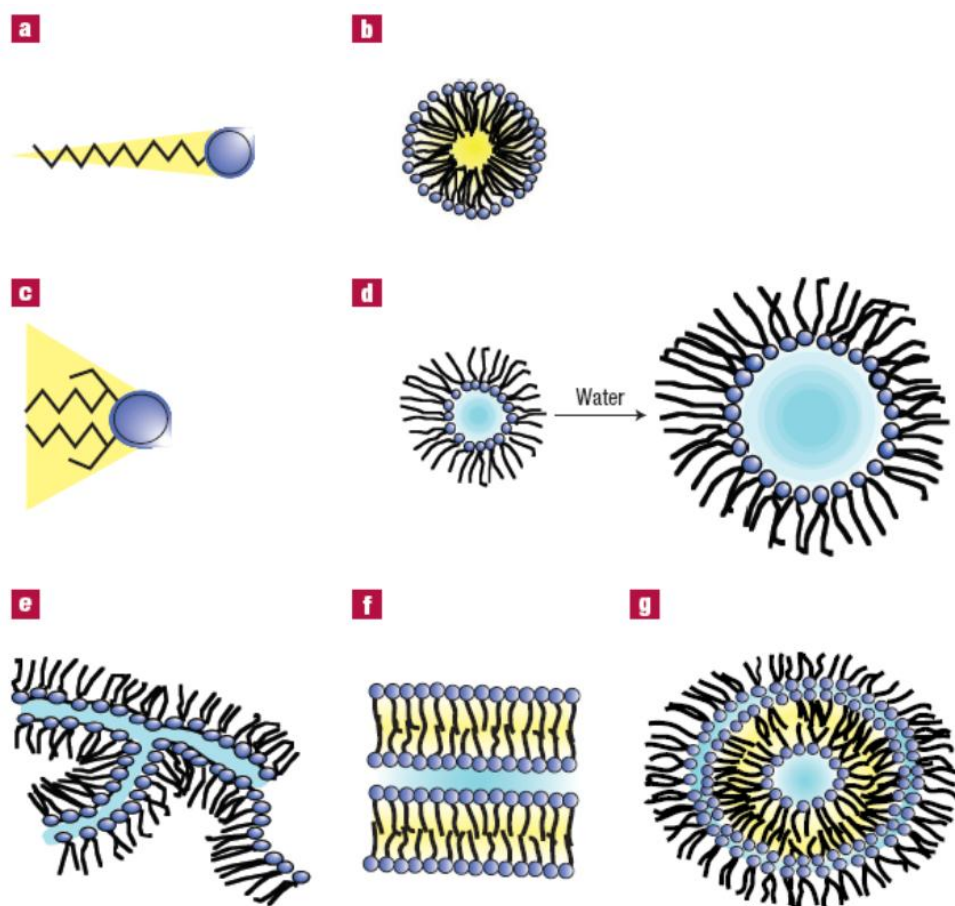


Figure 12 : Structures typiques obtenues par auto-assemblage de molécules amphiphiles, a) tensioactif en forme de cône résultant en b) micelle directe c) tensioactif en forme de tire-bouchon résultant en d) micelles inverses avec un contrôle de la taille par la teneur en eau, e) cylindres interconnectés, f) phase lamellaire plane, g) oignon de phase lamellaire ou supra-agrégat [142].

Lorsque le nombre de micelles devient important, elles se connectent entre elles dans des dispositions géométriques qui dépendent de la forme des micelles individuelles. Ainsi les micelles sphériques peuvent s'arranger sous forme cubique, les micelles cylindriques sous forme hexagonale et les micelles lamellaires sous forme lamellaire. Avec l'augmentation de la concentration en tensioactif, certaines micelles cylindriques deviennent ramifiées et interconnectées, ce qui conduit à la formation d'une phase bi-continue dans laquelle il n'y a pas de micelles distinctes. Ces arrangements moléculaires sont connus sous le nom de cristaux liquides. Ces derniers ont la structure moléculaire de cristaux solides mais la mobilité des liquides. L'apparition des cristaux liquides peut provoquer une augmentation de la viscosité de la solution micellaire. Les tensioactifs ayant une tête volumineuse favorisent l'apparition des phases hexagonales, tandis que les tensioactifs ayant deux groupes alkyles favorisent

l'apparition des phases lamellaires. Les phases hexagonales et lamellaires sont anisotropes et peuvent être facilement mises en évidence en lumière polarisée. Ce n'est pas le cas pour les phases sphériques et cubiques qui sont isotropes et que l'on peut détecter par l'utilisation de colorants solubles dans l'eau et solubles dans l'huile [69].

A titre d'exemple, sur la figure 13, quatre diagrammes de phase à base d'eau, de chloroforme et, respectivement, AOT, CPC, CTAB et triton X-100 sont représentés. Comme on peut le voir sur cette figure, le comportement des phases varie selon la nature du tensioactif. Les diagrammes construits avec le CPC et le CTAB se caractérisent par la présence d'une zone étendue d'un gel transparent par rapport à ceux construits avec l'AOT et le triton TX-100 [143].

Les changements de salinité de la phase aqueuse, de température, de nature de la phase organique et du tensioactif peuvent bien sûr déplacer les zones de stabilité du diagramme ternaire et produire des transitions de phases dans une direction ou dans une autre. Un exemple des effets induits par le tensioactif est illustré en figure 14.

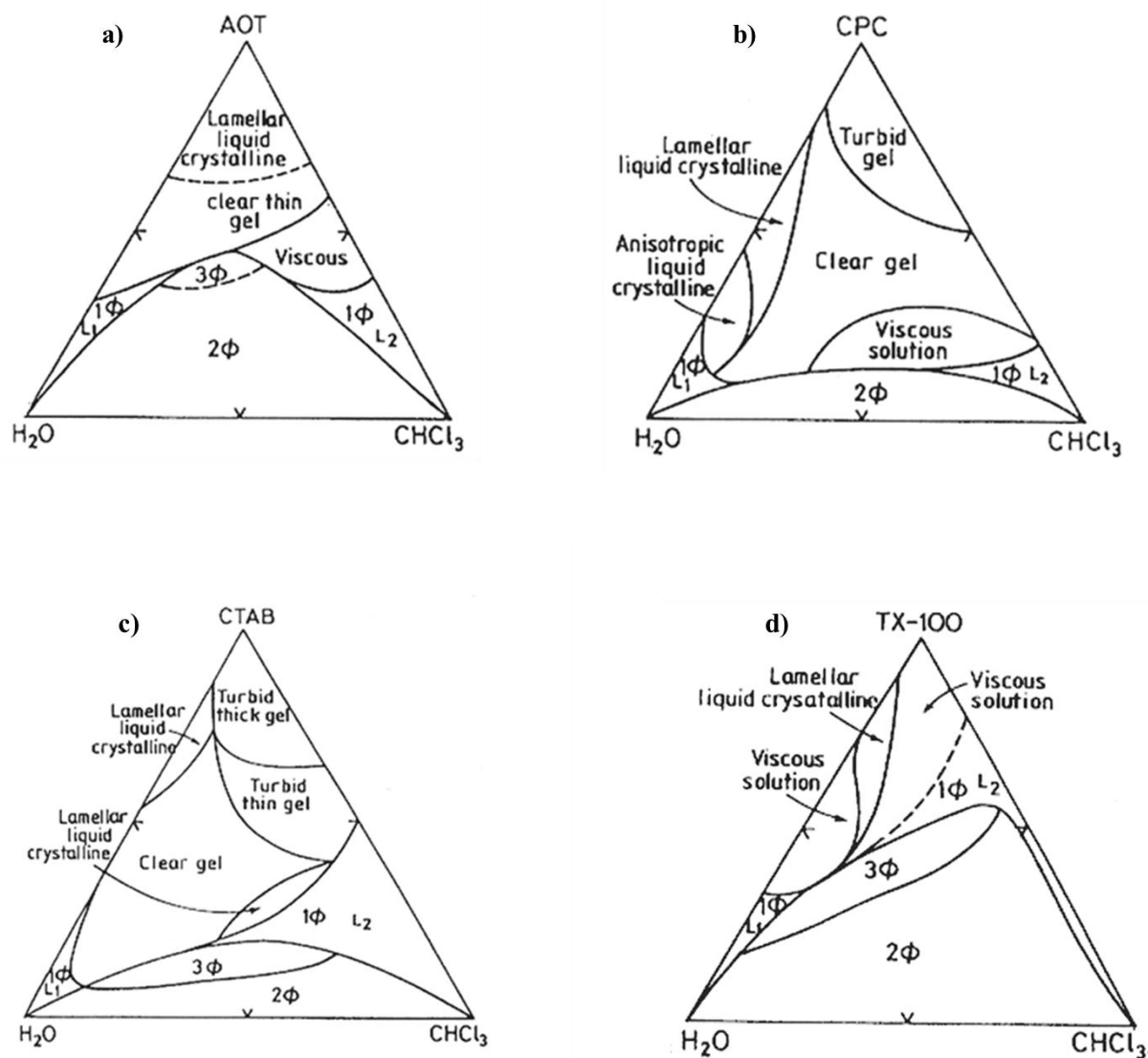


Figure 13 : Diagrammes ternaires des systèmes : a) $H_2O/AOT/CHCl_3$; b) $H_2O/CPC/CHCl_3$; c) $H_2O/CTAB/CHCl_3$ et d) $H_2O/Triton\ X-100/CHCl_3$ à 303 K, 1 Φ : une seule phase ; 2 Φ : deux phases et 3 Φ : trois phases [143, 144]

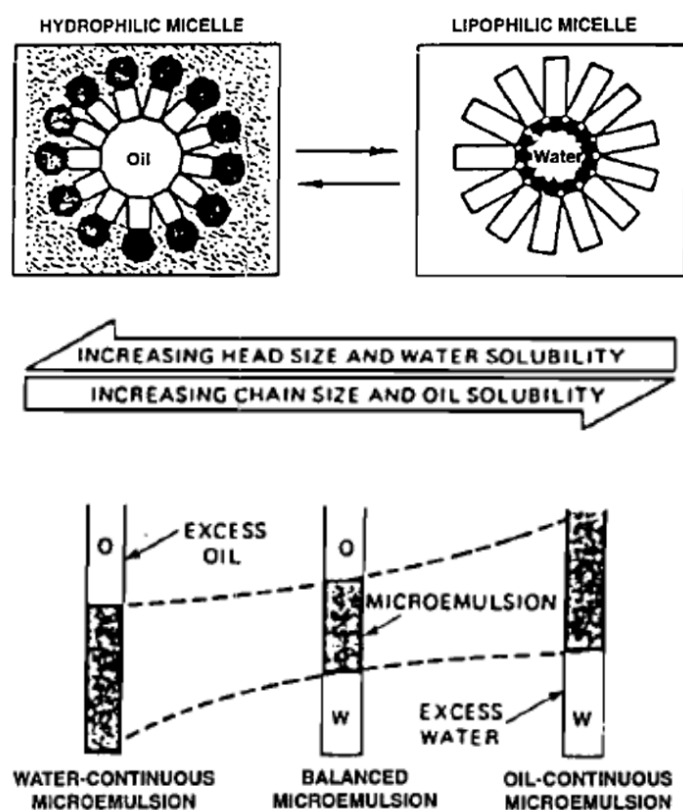


Figure 14: Effet du rapport lipophile/ hydrophile sur le comportement et la transition de phases [120, 145]

4 Synthèse de nanocristaux par voie micellaire

La synthèse de nanoparticules inorganiques dans des micelles inverses a été réalisée pour la première fois au début des années 1980 par Boutonnet et son équipe [146] qui ont réussi à obtenir des particules métalliques monodisperses avec une taille aux alentours de 3 à 5 nm. Depuis cette découverte, la synthèse par voie micellaire a connu un essor spectaculaire et elle a été utilisée pour la préparation d'une grande variété de nanoparticules inorganiques [147, 148] telles que : les métaux de transition [146, 149] et leurs alliages [146, 149, 150], l'or [151, 152], l'argent [152, 153], les halogénures d'argent [154, 155], les borures de nickel, de cobalt et de fer [156, 157, 158, 159], le sulfure de cadmium [160, 161], le cuivre, le sulfure de plomb et l'indium [162, 163, 164], le sélénure de cadmium [165], le dioxyde de titane [166] et le sulfure de zinc [167], la magnétite [168], les carbonates de calcium et de baryum et les particules de silice [169]. La figure 15 donne quelques exemples de nanoparticules avec des formes différentes synthétisées à partir des micelles inverses [148].

Les micelles inverses [142] se caractérisent par le paramètre $W = [H_2O] / [Tensioactif]$ qui est le rapport entre les concentrations en eau et en tensioactif. Des études ont montré que la taille d'une micelle inverse est un paramètre ajustable qui dépend directement du rapport W . Dans le cas du tensioactif AOT, la relation entre le rapport W et le rayon d'une micelle inverse est la suivante (exprimé en nm) : $R_W = 0,175W + 1,5$ [170]

Les micelles inverses sont des systèmes dynamiques. En raison du mouvement brownien, les collisions entre micelles et leurs recombinaisons sont incessantes, occasionnant le mélange de leurs contenus aqueux. Cette propriété, en plus de la particularité des tensioactifs de s'adsorber à la surface des matériaux inorganiques, permet l'utilisation des micelles inverses comme des nanoréacteurs pour la synthèse de nanostructures inorganiques de taille et de forme éventuellement contrôlées.

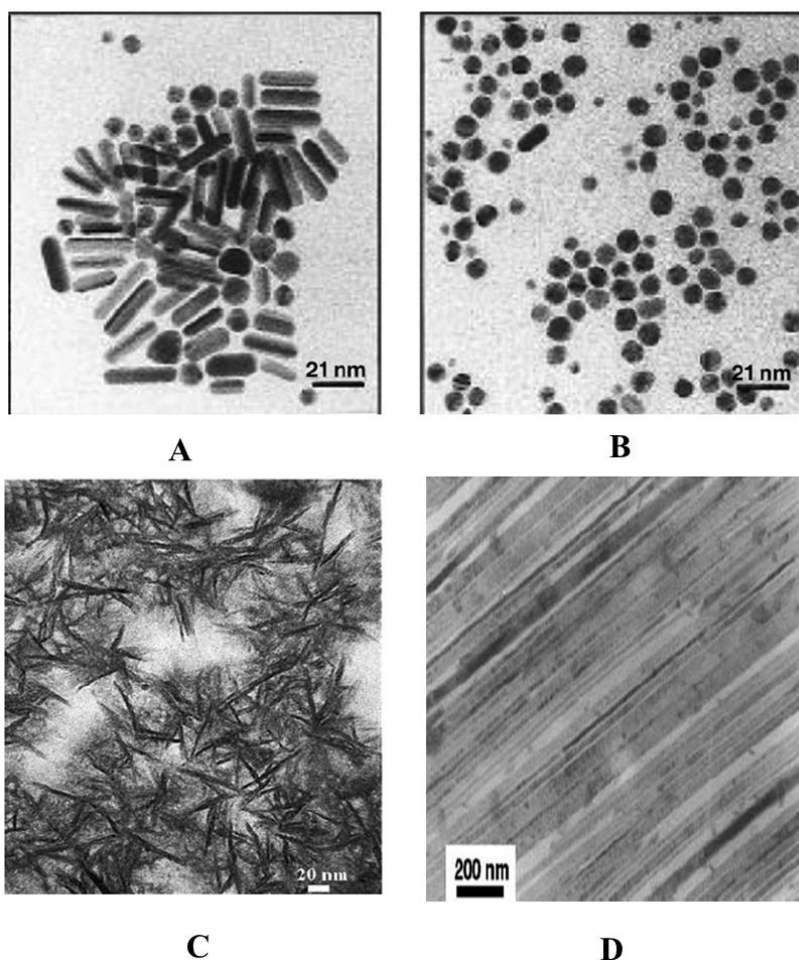


Figure 15 : Images TEM de nanoparticules de cuivre préparées à partir de microémulsions de $\text{Cu}(\text{AOT})_2$ sous forme, respectivement, de cylindres interconnectés et de gouttelettes sphériques, (A) et (B) [171], de nanotiges de CdS synthétisées dans des micelles inverses ellipsoïdales formées d'AOT et de lécithine (C) [172], de nanofils de BaCO_3 (D) [173].

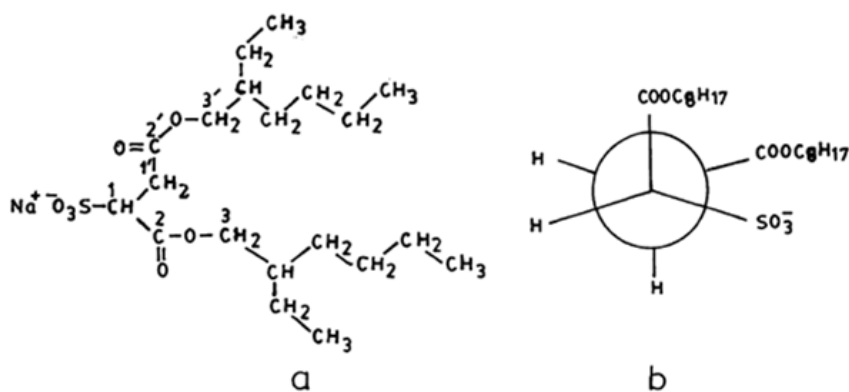


Figure 16: (a) Structure de l'AOT, (b) Projection de Newman de la molécule AOT [174]

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

Un des tensioactifs les plus utilisés dans la synthèse micellaire inverse est l'AOT, que nous avons décrit précédemment (Fig. 3). Cette molécule qui est constituée d'une tête anionique polaire volumineuse (environ 200\AA^3) et d'une double chaîne ramifiée apolaire relativement courte (12 \AA) possède une forme favorable à la formation de micelles inverses (Fig. 16). De plus, l'intérêt particulier porté à l'AOT est lié à sa capacité à former des micelles inverses sans l'ajout d'un co-tensioactif.

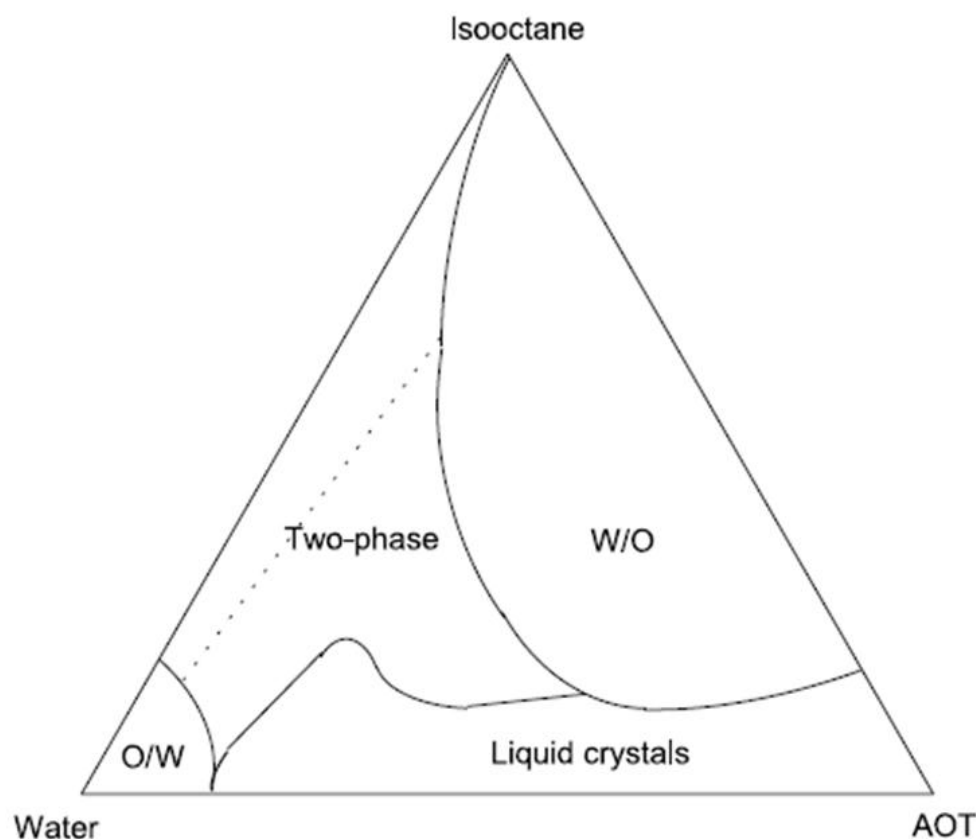


Figure 17: Diagramme de phase du système ternaire H₂O/AOT/Isooctane [174, 175]

Par ailleurs, le système ternaire H₂O/AOT/isooctane permet de solubiliser de grandes quantités d'eau (Fig. 17) ce qui est un atout essentiel. En effet l'inconvénient des synthèses en microémulsion est, d'une façon générale, la faible quantité de nanocristaux produits.

Bien que différentes stratégies existent, la synthèse de nanoparticules inorganiques par co-précipitation en micelles inverses est généralement réalisée par le mélange de deux microémulsions initiales contenant respectivement les réactifs dissous dans les cœurs aqueux (Fig. 18). Ces cœurs aqueux sont constitués d'eau dite libre au centre de la micelle et d'une certaine quantité d'eau dite liée à l'interface avec le film de tensioactifs.

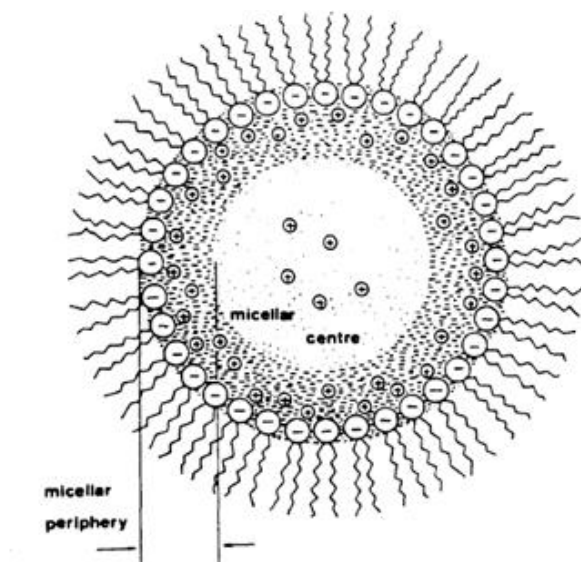


Figure 18: Micelle inverse à base d'AOT [176]

Le schéma 19 illustre une série de processus élémentaires conduisant à la formation de nanoparticules du produit P par une réaction de co-précipitation entre deux réactifs A et B.

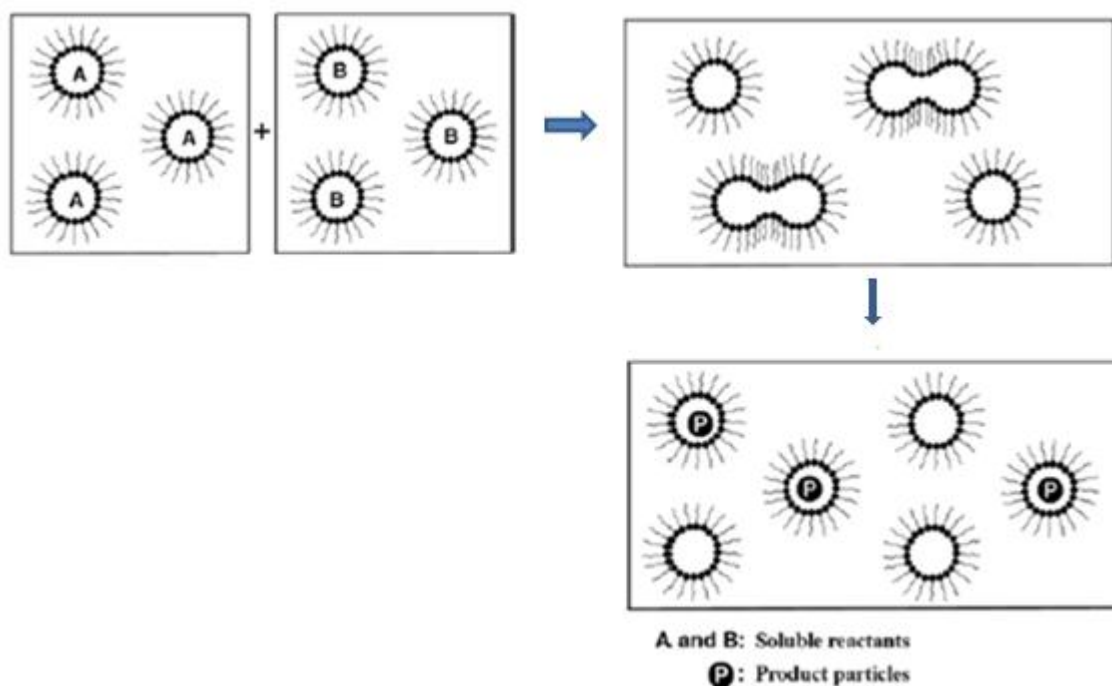


Figure 19 : Représentation schématique de la synthèse de nanoparticules par voie micellaire dans le cas d'une réaction de coprécipitation entre A et B [148]

Dès que l'on mélange les microémulsions initiales (Fig. 20), il y a collision et coalescence entre micelles de contenus aqueux différents. Ceci entraîne la formation de dimères qui sont très instables ($\sim 25 \mu\text{s}$) [177] mais qui permettent l'échange des cœurs aqueux avant séparation et reconstitution de deux micelles individuelles [148]. La fréquence de collision q_m entre micelles de même taille est donnée par la relation de Smoluchowski :

$$q_m = 8k_B T / 3\eta$$

où k_B est la constante de Boltzmann, T la température absolue et η la viscosité. En termes de cinétique, les réactions par co-précipitation sont en général très rapides de telle sorte que la réaction a lieu dans les dimères avant leur dissociation [148, 177].

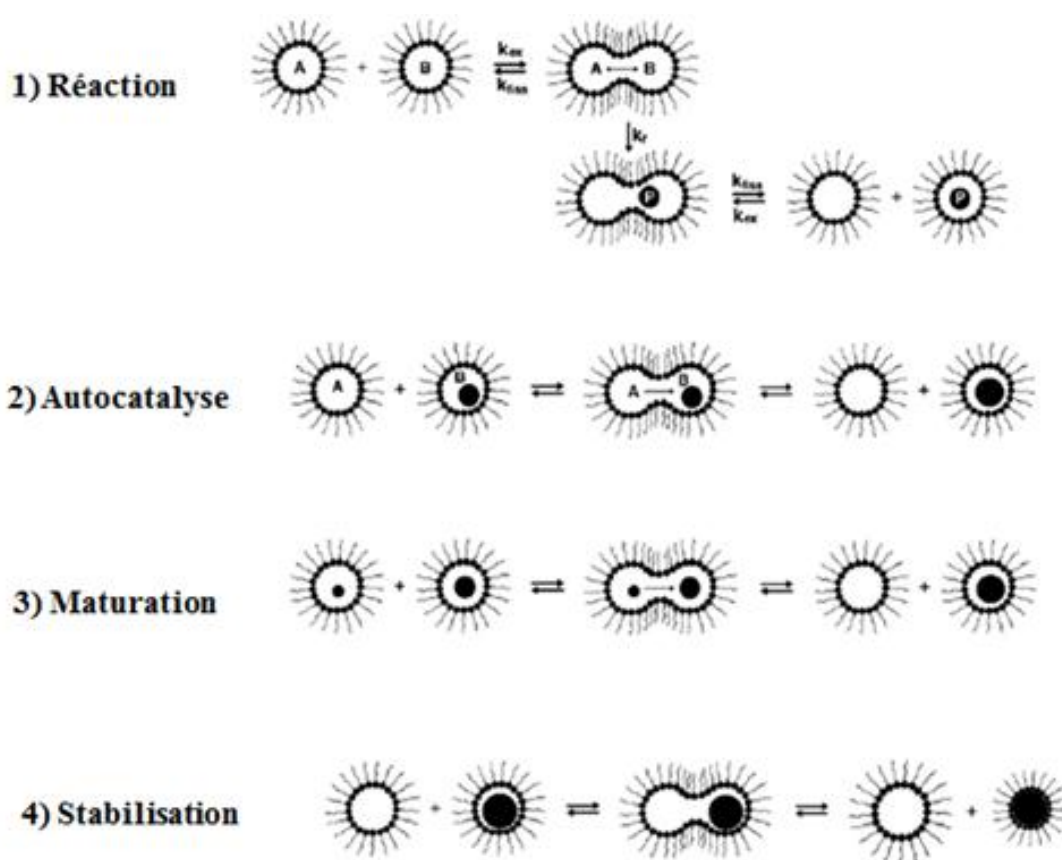


Figure 20 : Mécanismes de formation de nanoparticules dans des micelles inverses via l'échange intermicellaire [148]

On verra au chapitre 3 que cela ne correspond pas nécessairement à nos observations expérimentales dans le cas de la synthèse de l'iodate de fer. Par la suite, il y a nucléation de particules à partir des molécules produites si leur nombre par micelle est supérieur à typiquement 4–6 [178, 179]. La croissance des particules au cours du temps s'explique ensuite

par deux phénomènes. Le premier dit d'autocatalyse correspond à une réaction chimique favorisée entre les réactifs encore dissous et la surface des particules primaires. Puis la maturation d'Ostwald par agrégation des particules primaires lors des rencontres incessantes entre micelles est responsable de la formation des nanoparticules finales. Celles-ci peuvent être alors stabilisées par la couche de tensioactifs avec une taille qui dépend de nombreux paramètres et bien souvent supérieure à la taille des micelles initiales avant mélange.

Plusieurs paramètres influencent en effet les cinétiques de formation et la taille finale des particules synthétisées par co-précipitation en microémulsion [148] :

- La taille des micelles : dans certains cas la taille des particules augmente avec la taille des micelles. Des travaux réalisés par Pileni et son équipe ont montré une augmentation presque linéaire de la taille de nanoparticules de Cu pour un rapport W inférieur à 10 (Fig. 21).

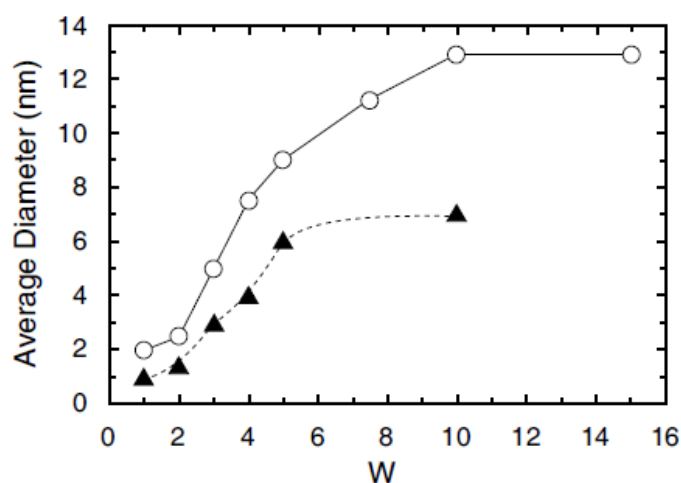


Figure 21 : Variation de la taille des nanoparticules de Cu en fonction de rapport W.

Solvants: (o) iso-octane, (▲) cyclohexane [171]

- La flexibilité du film de tensioactifs : la taille et la polydispersité de taille des particules augmentent avec la souplesse du film de tensioactifs [148, 180]. L'utilisation de micelles inverses étant basée sur les échanges intermicellaires, ces échanges dépendent directement de la stabilité du film. Les coefficients d'échange intermicellaire ($\text{dm}^3/\text{mol}/\text{s}$) augmentent avec la flexibilité du film de tensioactifs or celle-ci dépend du solvant organique, du co-tensioactif éventuel et de la taille des micelles. La flexibilité du film

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

peut être augmentée si l'on utilise des solvants avec une longue chaîne carbonée, si l'on augmente la concentration de co-tensioactifs et si l'on travaille à la limite de stabilité des microémulsions.

- la concentration en réactifs qui joue sur la taille et la forme des nanocristaux. Par exemple, la taille des particules peut diminuer à mesure que l'excès de l'un des réactifs augmente, jusqu'à atteindre un plateau [148, 181]. Ce phénomène a été expliqué en avançant que l'excès de réactif engendre une nucléation plus rapide, ce qui donne des particules de taille plus petite.

Il est à noter que ces différents paramètres ont fait l'objet de nombreuses études par modélisation afin de comprendre les effets du coefficient d'échange intermicellaire, de la concentration en réactifs et de la flexibilité du film de tensioactifs. Ces études ont ainsi permis de déterminer les conditions expérimentales optimales (température et composition de la microémulsion) pour mieux contrôler à la fois la taille et la forme des nanoparticules [180, 182, 183, 184, 185, 186].

5 Techniques expérimentales

Dans cette section, nous allons présenter les différentes techniques expérimentales utilisées au chapitre 3 dans le but de caractériser et d'étudier les cinétiques de formation des nanocristaux d'iodate de fer en microémulsion.

5.1 Diffusion dynamique de lumière

La diffusion dynamique de lumière (DLS pour *Dynamic Light Scattering*), aussi connue sous le nom de spectroscopie par corrélation de photons, est couramment utilisée pour mesurer le diamètre hydrodynamique d'objets de petites tailles en solution et en particulier de micelles inverses [187].

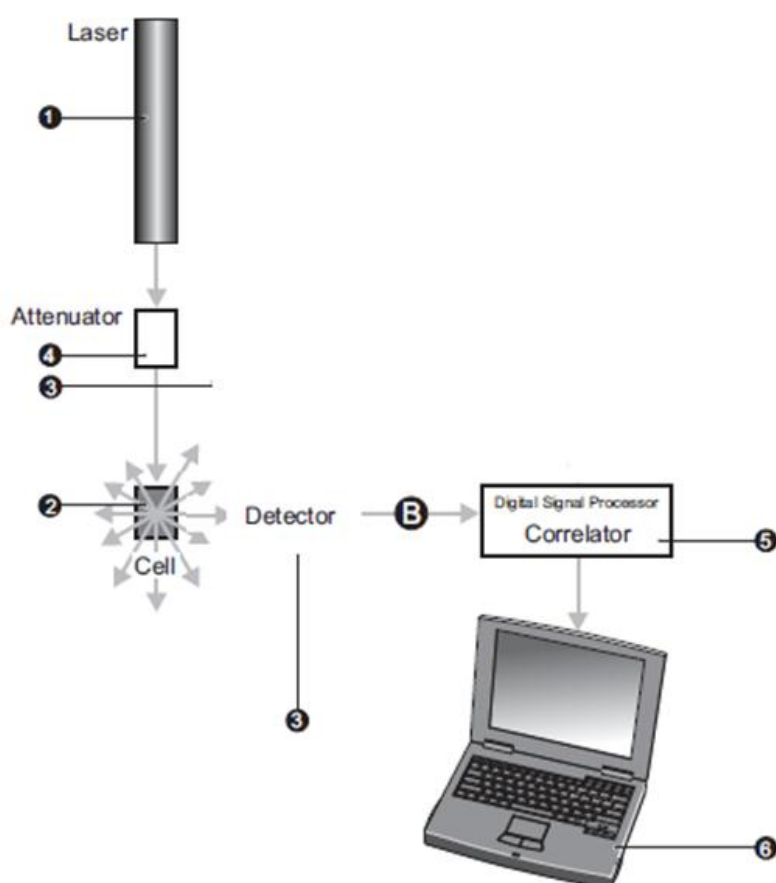


Figure 22: Représentation d'un système de diffusion dynamique de la lumière

Un système typique de DLS comprend cinq composantes principales (Fig. 22) :

- un laser pour fournir une source de lumière afin d'éclairer les particules d'un échantillon dans la cellule de mesure,
- un atténuateur afin de contrôler l'intensité du laser sur l'échantillon,
- un détecteur de photons pour mesurer les variations d'intensité lumineuse diffusée au cours du temps,
- un corrélateur qui compare cette intensité à des intervalles de temps successifs afin d'obtenir la taille moyenne et la dispersion de taille des particules en suspension,
- un ordinateur pour l'analyse et le traitement des données.

5.2 Diffusion Hyper-Rayleigh (HRS)

Initialement développée pour caractériser des molécules [188], la diffusion Hyper-Rayleigh (acronyme anglais HRS pour *Hyper-Rayleigh Scattering*) devient depuis quelques années un moyen important pour déterminer les propriétés optiques non linéaires des matériaux en solution [189]. Nous avons utilisé cette méthode pour réaliser un suivi *in situ* de la cristallisation de l'iodate de fer en microémulsions. Cette technique non destructive vis à vis de notre processus de synthèse permet d'obtenir des informations quant à l'apparition des premières particules d'iodate de fer cristallisées. Cette méthode de caractérisation *in-situ* s'est avérée très utile pour étudier au chapitre 3 les cinétiques de cristallisation en fonction des conditions expérimentales.

De manière assez à similaire à la diffusion dynamique de lumière, le principe de cette technique consiste à mesurer l'intensité de la lumière incohérente diffusée à 2ω (et non plus ω). Cette diffusion est générée par un faisceau laser intense de pulsation ω dans une solution isotrope de molécules optiquement non-linéaires ou dans une suspension de nanoparticules en microémulsion en ce qui nous concerne (Fig. 23).

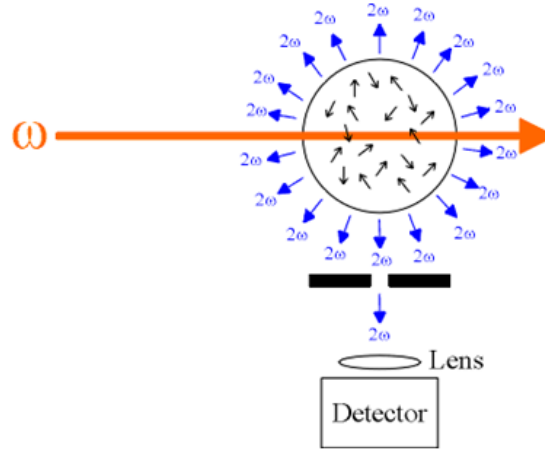


Figure 23 : Principe de la diffusion Hyper-Rayleigh

La diffusion Hyper-Rayleigh a été observée pour la première fois en 1965 par Terhune et al. [190] puis la technique a été développée dans les années suivantes. L'intensité de la lumière diffusée de second harmonique 2ω peut s'écrire pour une suspension de nanocristaux comme :

$$I_{2\omega} = G \left(N_s F_s \langle \beta_s^2 \rangle + N_{nc} T_{nc} \langle \beta_{nc}^2 \rangle \right) I_{\omega}^2$$

où G est une constante expérimentale prenant en compte la sensibilité du système de détection à 2ω ainsi que la géométrie du système optique. I_{ω} est l'intensité du champ fondamental, N_{nc} correspond au nombre de nanocristaux par unité de volume et $\langle \beta_{nc}^2 \rangle$ représente le module de l'hyperpolarisabilité quadratique des nanocristaux après moyennage sur toutes les orientations possibles. Les indices S et nc correspondent respectivement au solvant et aux nanocristaux. Notons que les facteurs de champ locaux F_s et de réduction de champ T_{nc} dans les nanocristaux ne seront pas exploités par la suite. Ces facteurs sont utiles si l'on souhaite déterminer de manière quantitative la réponse optique non-linéaire de nanomatériaux ce qui ne fait pas l'objet de ce travail. De plus nous avons vérifié qu'aucune réponse n'était détectable pour des microémulsions d'eau pure ou avant mélange des microémulsions initiales de réactifs de telle sorte que la contribution du solvant sera tout le temps négligée par la suite. Enfin, il est à noter que toutes nos expériences ont été menées avec un champ incident polarisé linéairement et sans sélection de polarisation pour la détection des ondes à la fréquence de second harmonique.

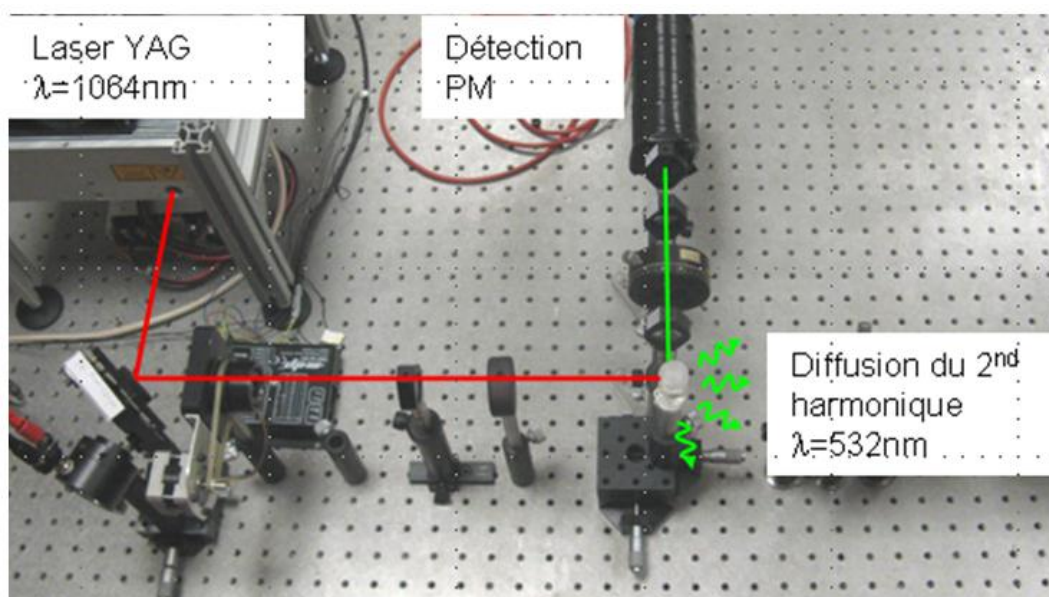


Figure 24 : Montage expérimental de diffusion Hyper-Rayleigh avec une collection à 90°

La figure 24 présente le montage expérimental développé au laboratoire SYMME. Les mesures de diffusion Hyper-Rayleigh HRS ont été réalisées avec un laser Nd:YAG pulsé à une longueur d'onde de 1064 nm et une largeur d'impulsion inférieure à 1,5 ns. Parmi les caractéristiques du faisceau incident, l'énergie par impulsion est fixée à environ 1 mJ et le taux de répétition à 1 kHz. Le faisceau émis est d'abord filtré dans le domaine visible pour éliminer toute lumière indésirable de second harmonique générée avant la cellule de mesure. Il est ensuite focalisé dans une cellule de verre standard par une lentille de focale 20 cm. Le signal HRS collecté à 90° par une lentille d'ouverture numérique de 0,13 est extrait de la lumière diffusée à ω par un filtre coloré passe-bas suivi d'un filtre interférentiel à 532 nm (de bande passante 10 nm) placé devant un photomultiplicateur. Un intégrateur (ou lissage) Boxcar a été utilisé pour moyenniser le signal HRS sur plus de 1000 impulsions. Nous avons vérifié aussi que les signaux mesurés ne comportaient pas un fond de fluorescence en remplaçant les filtres par un monochromateur (DK480, Spectral Produits). Seul un pic à 532 nm a été détecté.

5.3 Spectrophotométrie UV-Visible

La Spectrophotométrie UV-Visible est une méthode analytique quantitative qui consiste à mesurer l'intensité de la lumière ayant traversé un échantillon (I), et à la comparer à l'intensité de la lumière avant qu'elle ne traverse l'échantillon (I_0). La transmittance (T) est définie comme le rapport entre I et I_0 et elle est généralement exprimée en pourcentage : $T\% = (I/I_0) \cdot 100$.

L'absorbance, A , est reliée à la transmittance par : $A = -\log(T) = \log(I_0/I)$

Les spectres d'absorption des microémulsions transparentes ont été obtenus à partir d'un spectrophotomètre Varian- CARY 50 Scan. Le domaine spectral utilisé en analyse s'étend de 200 à 800 nm.

5.4 Microscopie électronique à transmission (TEM)

Le principe du microscope électronique en transmission a été mis au point en 1931 par Max Knoll et Ernst Ruska [191]. Cette invention a même valu à Ruska [192] le prix Nobel de physique en 1986.

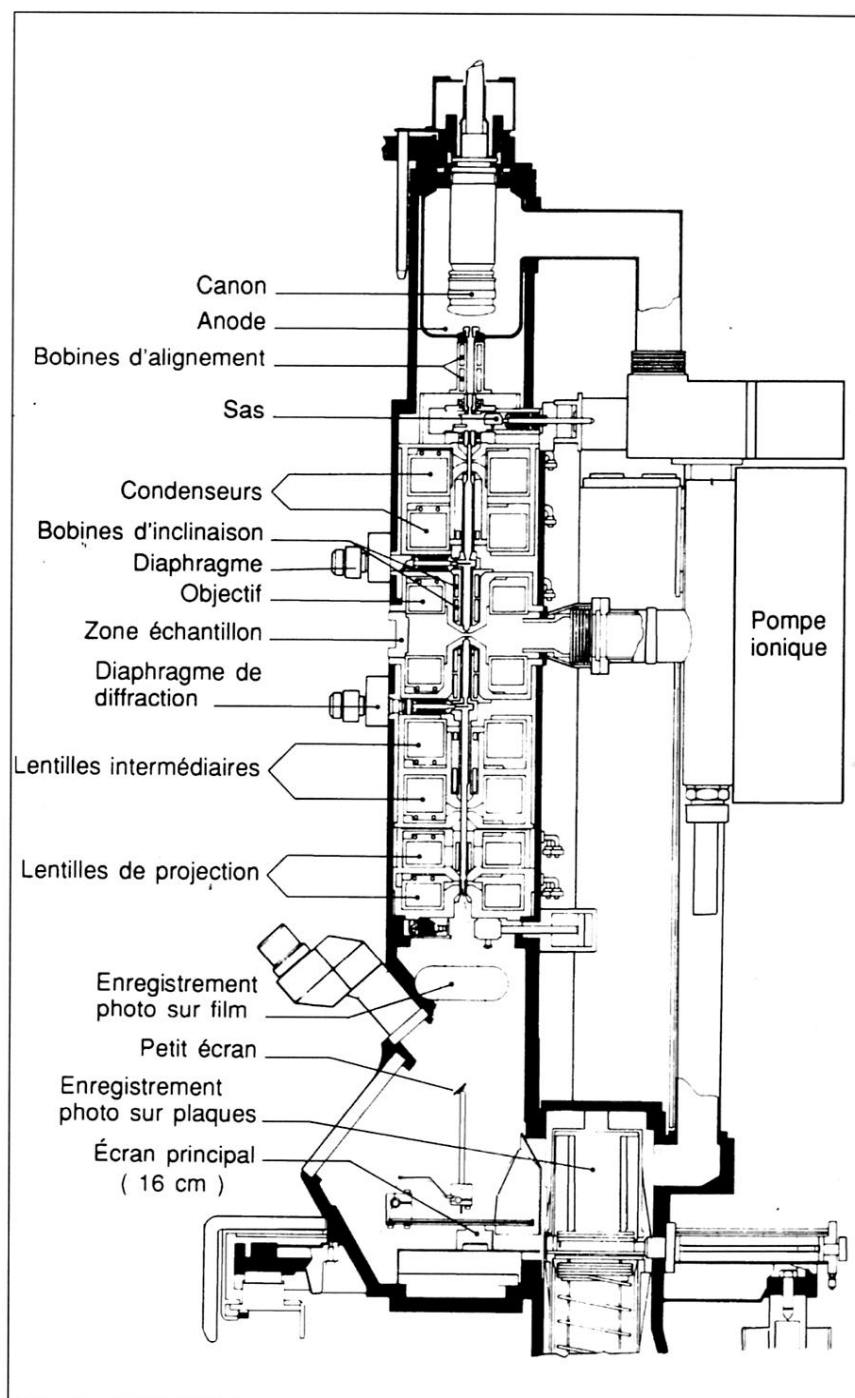


Figure 25 : Représentation simplifiée du microscope électronique à transmission

Le TEM (Fig. 25) fonctionne sur les mêmes principes de base que le microscope optique sauf qu'à la place de la lumière, il utilise des électrons. La longueur d'onde des électrons étant beaucoup plus petite que celle des photons lumineux, la résolution des images n'est plus limitée par la diffraction optique. La résolution en TEM augmente ainsi d'au moins 2 ordres de grandeur par rapport au critère de Rayleigh qui fixe à quelques centaines de nanomètres la taille minimale des objets observables en microscopie optique.

La synthèse de nanocristaux en microémulsions : état de l'art

Pour les images TEM dites à haute résolution, la structure cristalline et des défauts tels que des dislocations sont ainsi imagés. Des analyses chimiques peuvent être également réalisées en TEM.

Nous avons utilisé un microscope électronique Philips CN 200 pour caractériser nos particules en collaboration avec le Département de Physique de la Matière et des Matériaux de l'Institut Jean Lamour (Nancy). Ce microscope peut atteindre une résolution de 2 nm. Pour prendre des images de nos échantillons avec le TEM, nous avons d'abord dispersé les particules dans l'éthanol puis nous avons déposé une goutte de la solution sur une grille de cuivre recouverte par du carbone. L'échantillon est alors séché à l'air et à température ambiante.

5.5 Diffraction des rayons X

Cette technique non destructive est un outil très performant pour déterminer la composition et la structure des cristaux [193]. Au laboratoire Symme, nous avons utilisé un diffractomètre à compteur courbe (INEL) avec une anticathode de cobalt (CPS120 $2\theta = 10^\circ\text{-}120^\circ$, $\lambda(\text{CoK}\alpha) = 1,78897 \text{ \AA}$) pour identifier les poudres synthétisées par voie micellaire. La figure suivante illustre un schéma simplifié de ce diffractomètre :

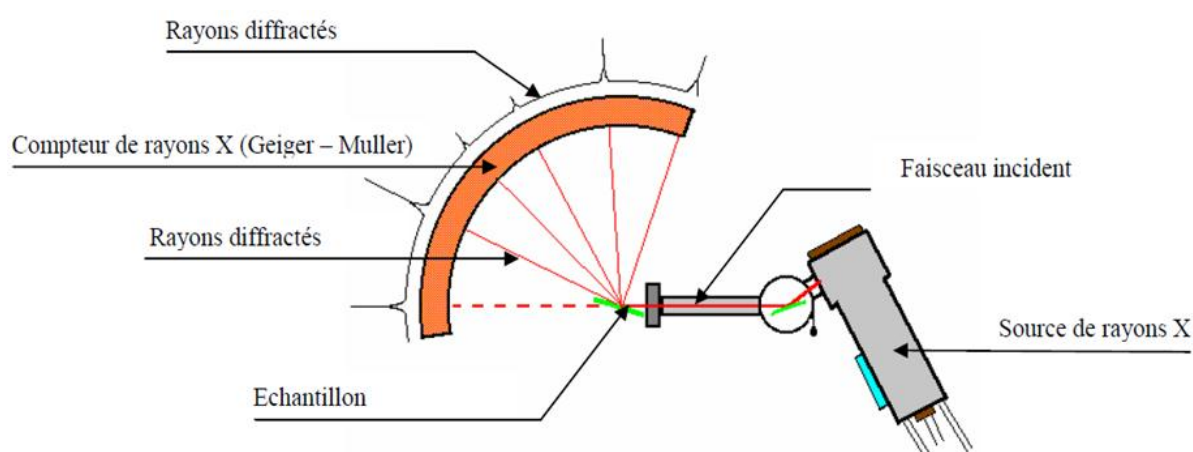


Figure 26 : Schéma d'un diffractomètre à compteur courbe (INEL)

Nous avons travaillé avec une configuration de type Debye-Scherrer. La tension du générateur de rayons X a été fixée à 40 kV et l'intensité du courant à 20 mA.

Un pic de diffraction apparaît pour les directions dans lesquelles les interférences des rayons diffusés sont constructives. Ce pic peut être déterminé par la loi de Bragg :

$$2 \times d \times \sin \theta = n \times \lambda$$

avec : d_{hkl} la distance inter-réticulaire, c'est-à-dire la distance entre deux plans cristallographiques (hkl),
 θ le demi-angle de déviation (moitié de l'angle entre le faisceau incident et la direction du détecteur)
 n l'ordre de réflexion (nombre entier)
 λ : longueur d'onde des rayons X

La relation de Scherrer permet par ailleurs une première estimation de la taille d des cristaux à partir des largeurs à mi-hauteur propres à chaque pic de diffraction. Ces largeurs ont été ajustées sur les raies de diffraction les plus intenses par une fonction gaussienne et après correction de la largeur instrumentale. Il est à noter que cette estimation de taille est d'autant plus précise que la taille des objets diffractants est petite. Elle est donnée par :

$$d = \lambda / \omega \cdot \cos \theta$$

avec d : la taille de la nanoparticule
 λ : la longueur d'onde de la radiation X ($\lambda = 1,78897 \text{ \AA}$)
 ω : la largeur du pic à mi-hauteur (en radians)
 θ : le demi-angle de déviation

Chapitre III: Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

Introduction

Comme nous l'avons souligné, à l'état massif les propriétés optiques non linéaires (ONL) et piézoélectriques des cristaux non-centrosymétriques sont couramment utilisées dans les domaines de l'optoélectronique, de la photonique (conversion de fréquence et modulation électro-optique), des capteurs et des transducteurs. À l'échelle nanométrique, ces mêmes matériaux font l'objet de recherches actuelles intensives [112, 194, 195, 196, 197, 198] car l'élaboration de nanoparticules de forme et de taille contrôlées ouvre de nouvelles perspectives, comme par exemple en imagerie biomédicale [196, 197]. En effet, les propriétés ONL des nanocristaux peuvent présenter de nombreux avantages, si on souhaite les utiliser comme nouveaux agents de contraste en microscopie multiphotonique, par rapport aux bio-marqueurs classiques tels que les colorants fluorescents et les boîtes quantiques (« quantum dots »). Ces derniers souffrent respectivement d'une faible stabilité lors d'une exposition laser continue [199] et d'une forte variation de la fluorescence [200]. Pour les nanocristaux non-centrosymétriques, les études récentes menées sur $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, KNbO_3 et KTP ont montré une bonne stabilité même lors d'expositions à des fortes intensités laser [195, 196, 197, 198, 199, 200]. D'autre part, l'interaction ONL est non-résonnante ce qui permet d'adapter les longueurs d'ondes d'excitation et de détection au domaine de transparence des tissus et d'augmenter ainsi la profondeur de pénétration [201]. L'élaboration de particules de taille contrôlée et de structure non-centrosymétrique a ainsi de nombreuses perspectives allant de l'imagerie aux matériaux nanocomposites [202].

Après un bref rappel des méthodes physico-chimiques couramment utilisées dans l'élaboration des nanomatériaux, ce chapitre sera consacré aux synthèses de nanocristaux d'iodate de fer en microémulsions inverses. Cette approche sera ensuite mise à profit au chapitre 4 avec une phase organique composée de méthyl méthacrylate (MMA).

On distingue classiquement deux classes de procédés permettant l'obtention de nanomatériaux non-centrosymétriques [203]:

- Les méthodes physiques «top-down» comme la mécano-synthèse et la pyrolyse laser. Ces méthodes sont dans leurs résultats cousines de la lithographie optique ou électronique : elles consistent à réduire les dimensions du matériau massif (Fig. 1). Ces

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

méthodes physiques se caractérisent par un coût de revient élevé et des équipements souvent complexes.

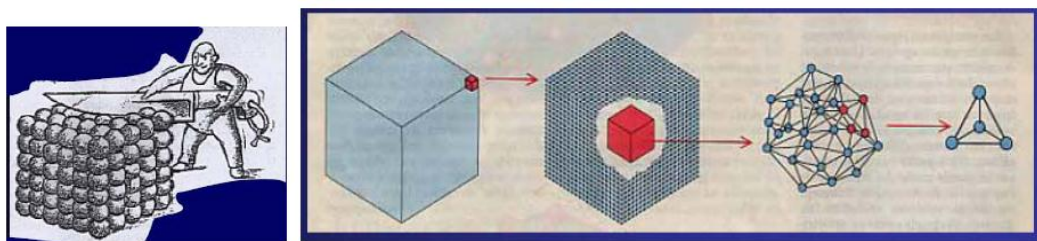


Figure 1 : « Top-down » : diviser le matériau en petites particules [204]

- Les méthodes chimiques « bottom-up » telles que la synthèse par « sol-gel » [196, 205], la synthèse par voie hydrothermale [198], la synthèse par co-précipitation [206, 111] et la synthèse par micelles inverses [203, 147]. Ces méthodes sont plus simples à mettre en œuvre, moins coûteuses et permettent généralement un bon contrôle de la morphologie des nanoparticules.

Les nanocristaux d'iodate de fer ont d'abord été préparés au laboratoire Symme par simple co-précipitation [111]. En effet cette méthode est bien appropriée pour la synthèse de nanomatériaux à propriétés spécifiques. Outre le faible coût de cette technique, des études récentes montrent que la taille des nanocristaux est un paramètre ajustable qui dépend de la force ionique, du pH et de la température de la réaction [206, 207]. Toutefois, un inconvénient majeur de la co-précipitation est l'agglomération puis la sédimentation des nanocristaux au cours de la synthèse. La dispersion des poudres après précipitation est alors très difficile même après un puissant traitement de sonication. La co-précipitation en microémulsions est donc apparue comme un bon moyen de contrôler à la fois la taille et la dispersion des nanoparticules.

La préparation de particules à base de fer par voie micellaires a déjà été rapportée dans la littérature. Kitahara et son équipe ont décrit la préparation de particules de magnétite rouge-noire monodisperses dans des microémulsions d'isooctane ou de cyclohexane stabilisées par de l'AOT ou par du nonylphényle hexaoxyethylene d'éther (NP-6) [168]. Les particules sont préparées par le mélange d'une microémulsion à base d'eau/isooctane/AOT ou eau /cyclohexane /AOT avec une solution aqueuse de FeCl_3 et de NH_3 , auquel une solution aqueuse de FeCl_2 est ajoutée. Cette équipe a défini aussi un autre protocole pour préparer des sols de magnétite : le FeCl_2 est dissout dans une microémulsion contenant du cyclohexane et du NP-6

puis une solution de FeCl_3 et de NH_3 est ajoutée. Tous les sols préparés ont été observés stables et les particules obtenues sont uniformes en taille [133].

Nous avons utilisé ainsi le système micellaire inverse comme un nanoréacteur [147] pour effectuer la synthèse de l'iodate de fer par co-précipitation du nitrate de fer et de l'acide iodique dans la phase aqueuse. Dans ce chapitre, nous allons d'abord présenter une étude expérimentale de la stabilité des systèmes ternaires avant et après le mélange des réactifs. Le mécanisme de formation de l'iodate de fer dans les micelles inverses est ensuite détaillé en insistant sur l'influence des différents paramètres expérimentaux (température, concentration des réactifs et de tensioactif, le rapport W...) sur la formation, la cristallisation et la croissance des nanocristaux. Notons que cette étude a été réalisée en combinant plusieurs techniques expérimentales telles que la spectroscopie d'absorption UV-visible, la diffusion Hyper-Rayleigh, la diffusion dynamique de lumière, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission.

1 Protocole expérimental

Pour effectuer la synthèse d'iodate de fer en microémulsions, nous avons choisi de travailler avec l'AOT comme tensioactif et l'isooctane, l'heptane et le décane comme solvants organiques.

La réaction de co-précipitation d'iodate de fer est obtenue en préparant conjointement deux solutions micellaires initiales contenant d'une part le nitrate de fer et d'autre part l'acide iodique. La figure 2 illustre le mode opératoire utilisé.

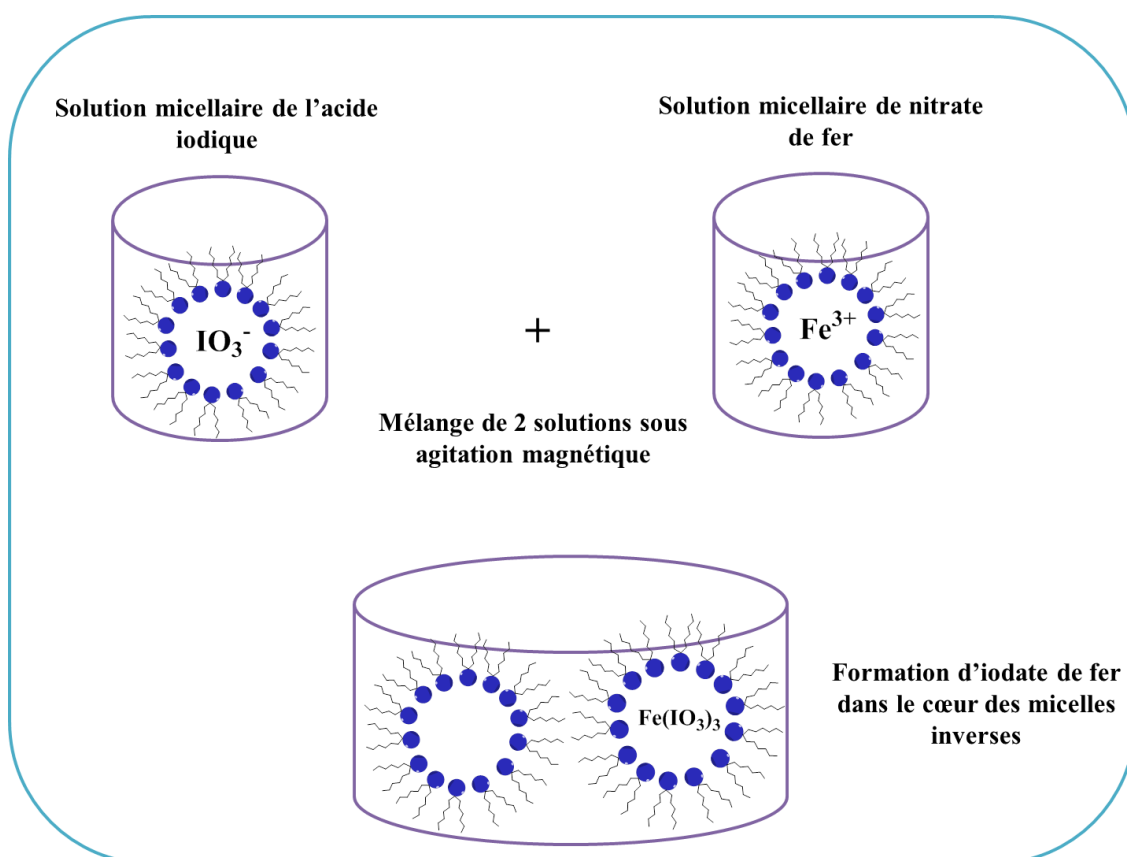


Figure 2: Schéma de la synthèse d'iodate de fer en microémulsion

1.1 Produits chimiques

Le nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), l'acide iodique (HIO_3), l'AOT (sodium bis (2-éthylhexyle) sulfosuccinate, $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ avec une pureté $> 99\%$) et les solvants organiques (isooctane, heptane et le décane) ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich (France) et utilisés sans purification particulière.

1.2 Mode opératoire

- Préparation de la solution organique: une masse donnée d'AOT est dissoute dans 100 ml d'isooctane.
- Préparation des solutions aqueuses de sels : le nitrate de fer d'une part et l'acide iodique d'autre part, sont dissous dans l'eau sous agitation magnétique à température ambiante.
- Préparation des micelles inverses : dans deux béchers de 100 ml, on introduit 50 ml de la solution organique puis on ajoute des volumes appropriés des solutions aqueuses de réactifs. Les deux solutions micellaires sont ensuite laissées sous agitation magnétique à température ambiante pendant une demi-heure.
- Enfin, on ajoute au goûte à goûte la solution micellaire de nitrate de fer à celle de l'acide iodique.

Nous avons préparé des cristaux d'iodate de fer par voie micellaire sur la base de ce protocole. Pour toutes les expériences réalisées, nous avons travaillé avec un rapport stœchiométrique entre le nitrate de fer et l'acide iodique. Les différentes synthèses sont résumées dans le tableau 1 où, dans la mesure du possible, l'influence de chaque paramètre expérimental a été étudiée en gardant les autres constants.

Paramètres expérimentaux variés	W	[IO ₃ ⁻] (M)	[AOT] (M)	Phase organique	Température (°C)
Température et/ou concentration des réactifs et/ou du tensioactif	10 6 5	3,78 0,5 0,3 0,1	0,5 0,2 0,05	Isooctane	23 50 80
Solvant organique	6	0,1	0,05	Isooctane Heptane Décane	80
Taille des micelles	de 5 jusqu'à 60 10 6 4	3,78 0,1	0,5 0,05	Isooctane	23 50

Tableau 1: Données expérimentales pour la préparation d'iodate de fer en microémulsion

1.3 Etude préliminaire

Nous avons d'abord réalisé une étude préliminaire pour déterminer les paramètres expérimentaux permettant d'obtenir des solutions micellaires c'est-à-dire des solutions stables et transparentes, une condition indispensable à la formation de particules de taille contrôlée. Nous avons fixé la concentration de tensioactif (AOT) à 0,5M, celle des réactifs a été choisie de façon à ce qu'elle soit inférieure à leur sursaturation dans la phase aqueuse, ainsi nous avons varié la concentration de l'acide iodique entre 3,78M et 0,1M et celle de nitrate de fer entre 1,26M et 0,033M. Le rapport molaire W a été choisi entre 5 et 30 et l'isooctane a été utilisé comme phase organique. La stabilité des solutions préparées a été validée qualitativement, à l'œil, par la présence d'une seule phase pendant 2 heures à température ambiante.

Nous avons travaillé initialement dans le domaine de stabilité de la phase L2 du diagramme ternaire eau /AOT /isooctane. Il faut signaler que cette zone de stabilité est fortement perturbée par l'ajout des réactifs dans la phase aqueuse comme on peut le voir sur les diagrammes de phases illustrés sur la figure 3. En fait, la difficulté à préparer des microémulsions stables due à une augmentation de la force ionique est couramment observée [146, 208, 209].

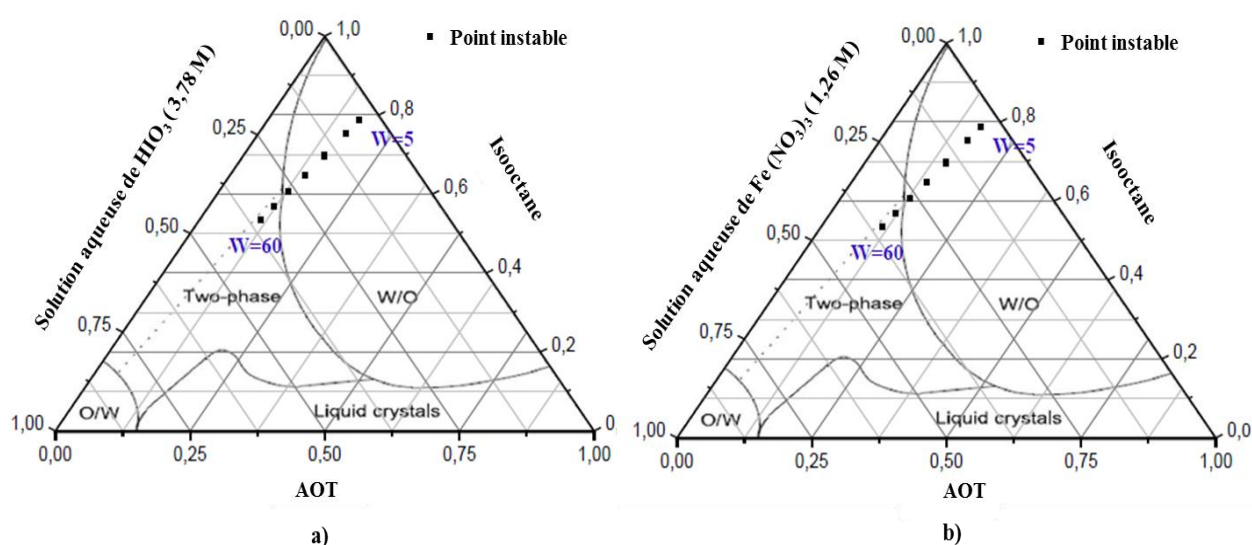


Figure 3: Une partie du diagramme du système ternaire Isoctane/ AOT/ solution aqueuse a) d'acide iodique (3,78 M) et b) de nitrate de fer (1,26 M)

A titre d'exemple, la figure 4 (a et b) illustre l'aspect turbide des solutions préparées respectivement à partir d'une concentration de 3,78 M en acide iodique et de 1,26 M en nitrate

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

de fer pour $W=30$. Sur les photos présentées sur la figure 4 (a et b), on peut constater aussi les dépôts de sels en fond de bécher.

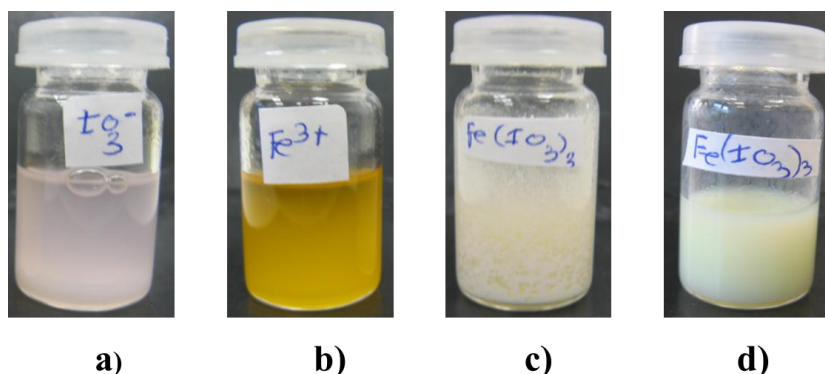


Figure 4: Exemples de solutions micellaires instables à base d'isooctane et d'AOT (0,5M) à $W=30$ dans le cas (a) de l'acide iodique (3,78 M), (b) du nitrate de fer (1,26 M), (c) après 2 min et (d) 24h d'agitation à température ambiante

Lorsque ces solutions sont mélangées on observe d'abord la formation de dépôts blanchâtres (Fig. 4 - c) puis une solution « laiteuse » après 24 heures d'agitation à température ambiante (Fig. 4 - d). L'ajout d'éthanol permet ensuite de séparer les phases organiques et aqueuses. Après décantation, on récupère une poudre qui est alors séchée à température ambiante pendant quelques jours sous une sorbonne.

La diffraction des rayons X (Fig. 5) faite sur ces poudres montre qu'on obtient bien la structure de l'iodate de fer malgré un décalage par rapport aux spectres réalisés sur les poudres préparées par co-précipitation en solution homogène. Ce décalage sera discuté plus en détail dans la suite de ce chapitre.

Les images TEM (Fig. 6) montrent un enchevêtrement de nano-aiguilles d'iodate de fer présentant un diamètre de 10 à 30 nm et une longueur de quelques centaines de nm, voire quelques μm (Fig. 6). La présence de deux phases dans les microémulsions initiales se traduit, comme on pouvait s'y attendre, par un faible effet du tensioactif sur la taille et la forme des particules ainsi obtenues.

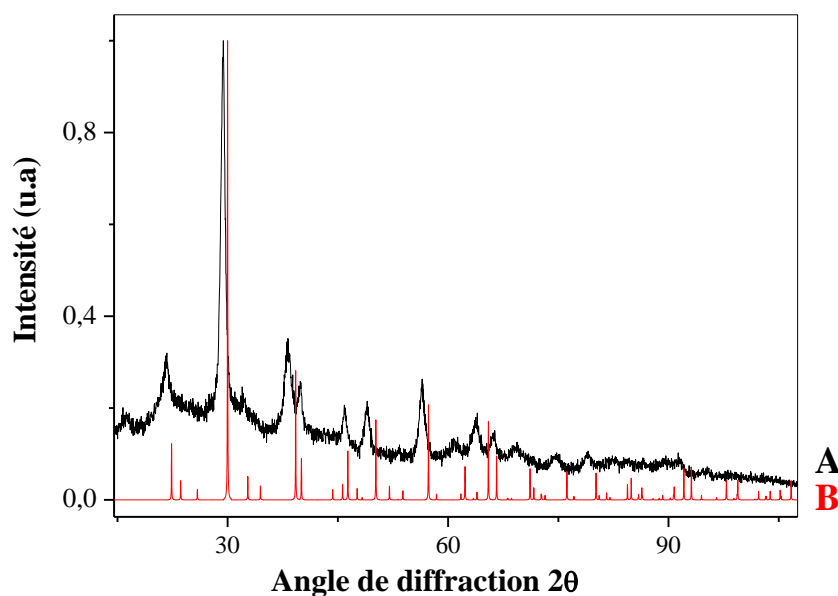


Figure 5: Spectres de diffraction des rayons X : A) des poudres d'iodate de fer obtenues à partir de solutions initiales instables ($[AOT]=0,5M$, $[HIO_3]=3,78M$ $W=30$ après 24h d'agitation à température ambiante), B) calculé [111].

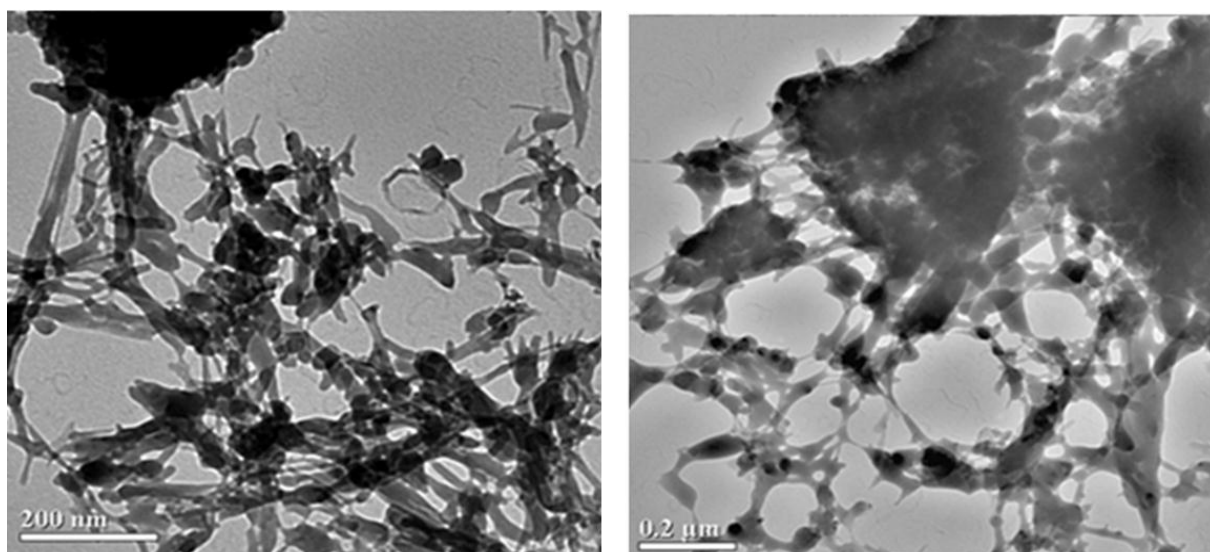


Figure 6: Images TEM de particules de $Fe(IO_3)_3$ préparées à partir de solutions initiales instables ($[AOT]=0,5M$, $[HIO_3]=3,78M$ $W=30$ après 24h d'agitation à température ambiante)

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

La diminution de la concentration aqueuse des sels nous a permis d'obtenir des solutions micellaires à savoir des solutions constituées d'une seule phase (Fig. 7). Ainsi, pour une même concentration en AOT, on observe après une agitation vigoureuse pendant 30 min, des solutions isotropes, stables et transparentes entre environ $W=5$ et $W=35$ pour les solutions contenant IO_3^- et jusqu'à $W=25$ pour les solutions à base de Fe^{3+} (Fig. 7- 8). Dans ce cas, les concentrations en acide iodique et nitrate de fer sont respectivement de 0,3M et 0,1M.

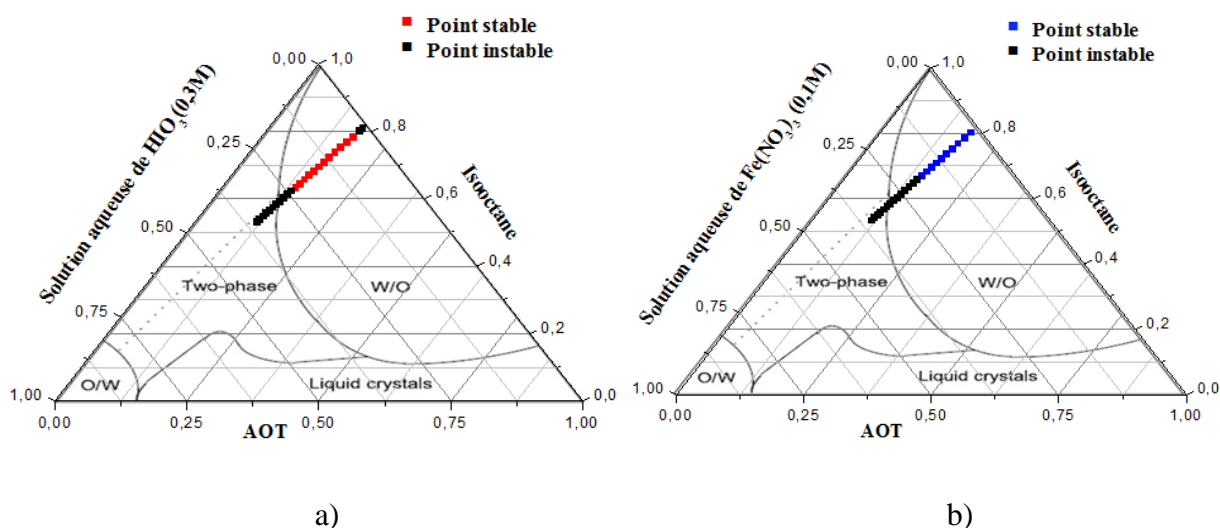


Figure 7: Une partie du diagramme du système ternaire Isooctane/ AOT/ solution aqueuse a) d'acide iodique (3,78 M) et b) de nitrate de fer (1,26 M)

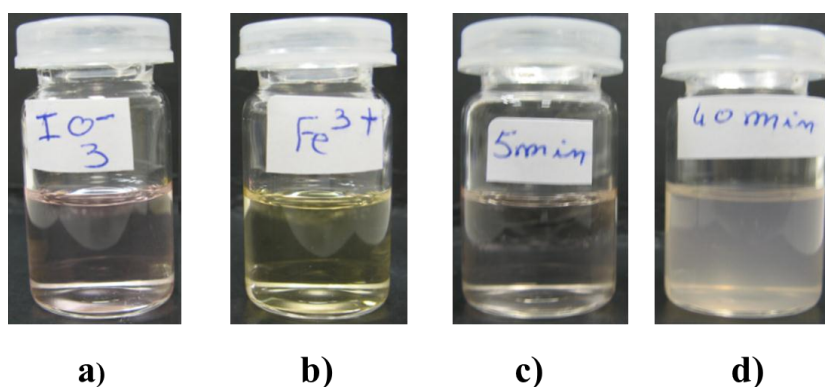


Figure 8: Exemple de solutions micellaires stables à base d'isooctane et d'AOT (0,5M) à $W=10$ dans le cas (a) de l'acide iodique (0,3M), (b) du nitrate de fer (0,1M), (c) après 5 min et (d) 40 min d'agitation à 80°C

Nous avons constaté que la zone de stabilité de la région L2 augmente lorsque la concentration de réactifs diminue.

Après mélange des ME initiales, comme nous l'avons indiqué au chapitre 2 les cinétiques de formation des nanoparticules dépendent de nombreux paramètres expérimentaux et ont fait l'objet de plusieurs modélisations. Cependant, pour des conditions expérimentales comparables aux nôtres (en termes de concentrations en réactifs, de nombre de micelles et de la nature de la phase apolaire) l'apparition de nanoparticules stabilisées par un film de surfactants est réputée être relativement rapide. Pour les métaux, les semi-conducteurs et la plupart des halogénures d'alcalins obtenus par co-précipitation, les particules finales sont formées en quelques minutes ou dizaines de minutes au maximum après le début de la réaction [210].

Dans notre cas, il s'est avéré impossible, malgré de longs traitements de centrifugation à 13500 tour/min, de récupérer des particules d'iodate de fer au début du processus lorsque le mélange réactionnel reste stable et transparent. Ceci suggère que seules des molécules produites ($\text{Fe}(\text{IO}_3)_3(\text{l})$) sont formées, même après plusieurs heures. L'apparition de particules solides n'a été observée à température ambiante qu'après plusieurs jours d'agitation. Pour accélérer la cinétique de formation nous avons dû, comme on va le voir au paragraphe 3, chauffer le mélange réactionnel.

La température a en effet un rôle crucial sur la cinétique puisqu'à 75°C, des nanoparticules ne sont formées qu'après 30 min de réaction. On obtient alors des particules sphériques (Fig. 9-A) suggérant que la nucléation et la croissance des particules se sont limitées, cette fois-ci, au cœur des micelles. Ces particules sphériques qui se sont avérées amorphes se transforment ensuite sous l'effet des échanges micellaires ultérieurs en aiguilles cristallisées (Fig. 9-B).

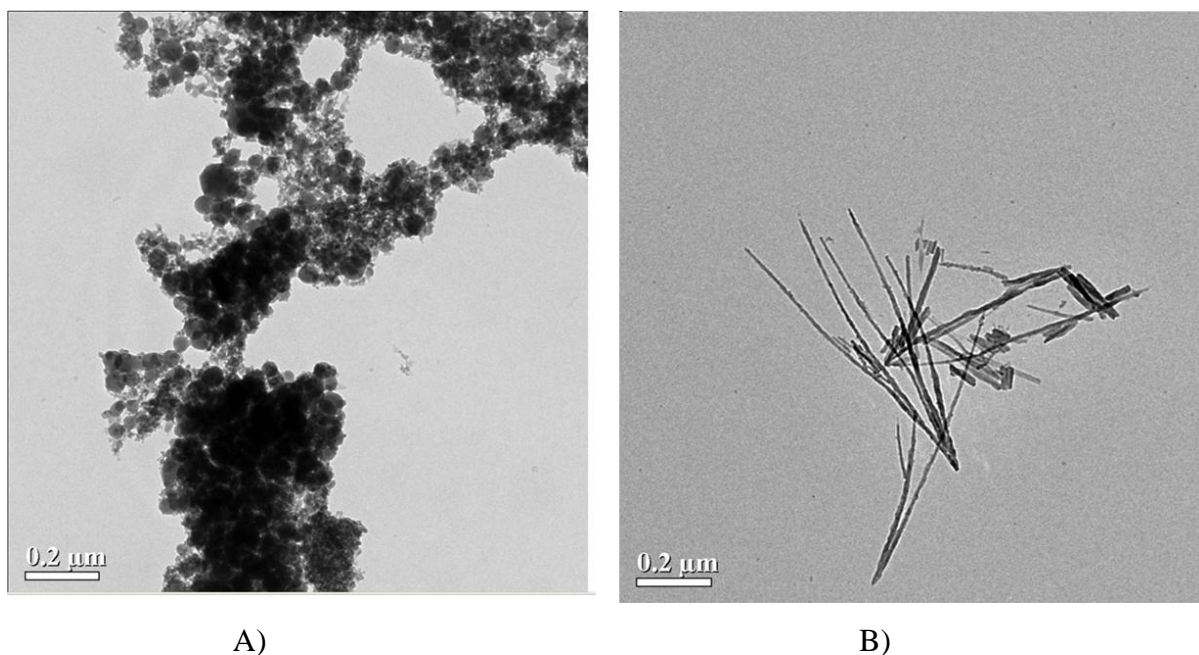


Figure 9: Images TEM de particules de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ préparées à partir de microémulsions stables: a) après 30 min et b) après 1 heure d'agitation à 75°C ($[\text{AOT}]=0,5\text{M}$, $[\text{HIO}_3]=0,3\text{M}$ $w=10$)

La diffraction des rayons X réalisée sur ces poudres atteste en effet que les particules primaires sphériques sont amorphes tandis que les aiguilles sont cristallisées (Fig. 10). Les mécanismes de croissance et de cristallisation seront discutés plus en détail au paragraphe 3.

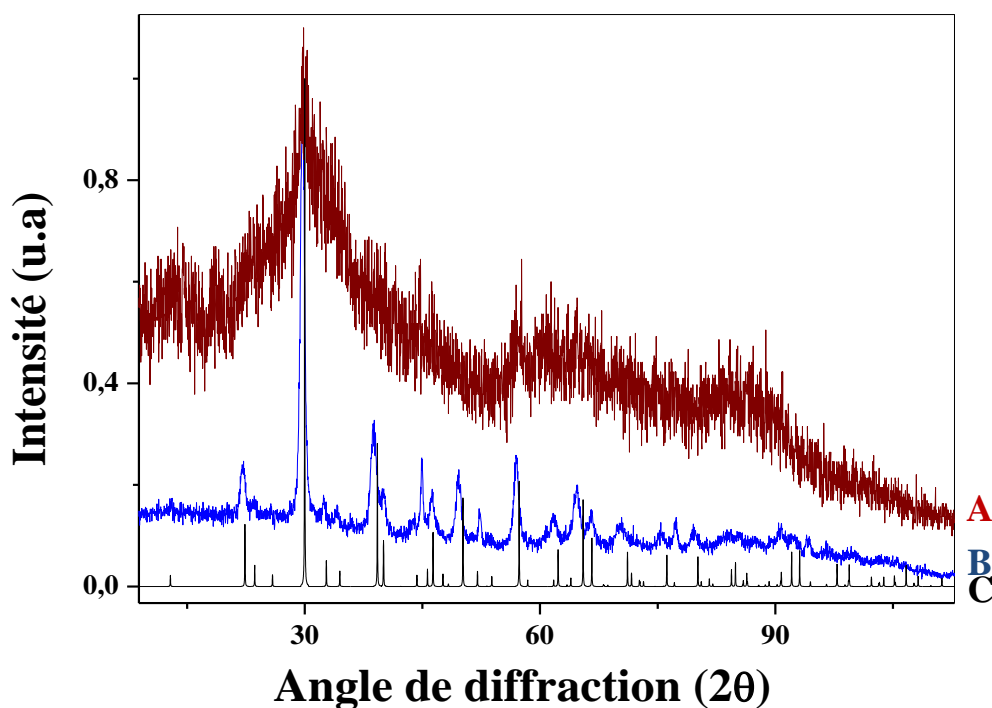


Figure 10 : Spectres de diffraction des rayons X des particules sphériques A) et des aiguilles B) de la figure 7, C) calculé [111].

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

Enfin, pour conclure cette discussion sur la formation des microémulsions initiales, nous avons choisi de travailler par la suite avec un rapport $W \leq 10$, une concentration d'acide iodique entre 0,3M et 0,1M (respectivement entre 0,1 M et 0,033M pour le nitrate de fer) et une concentration d'AOT entre 0,5M et 0,05M afin d'avoir une réaction de co-précipitation localisée dans la phase aqueuse des micelles inverses. Nous présenterons aux paragraphes 2 et 3 :

- le suivi de la formation des molécules-produits d'iodate de fer par spectroscopie d'absorption UV-visible,
- le suivi in-situ de la cristallisation et de la croissance des nanocristaux d'iodate de fer par diffusion hyper-Rayleigh,
- l'influence des paramètres expérimentaux sur les cinétiques de cristallisation en microémulsions.

2 Cinétique de la réaction de co-précipitation par spectroscopie d'absorption UV-visible

L'absorption UV-Visible est souvent utilisée pour étudier la formation des nanoparticules métalliques (par suivi des résonances plasmons) et semi-conductrices (l'absorption dépend de la taille due à un effet de confinement quantique). Dans ce travail, nous avons utilisé cette technique expérimentale pour réaliser un suivi de la formation des molécules produits d'iodate de fer après réaction chimique entre les sels de départ. Sur la figure 11 sont illustrés les spectres d'absorption d'une solution aqueuse de Fe^{3+} , de solutions micellaires d'acide iodique et de nitrate de fer, d'une microémulsion diluée de Fe^{3+} et d'une microémulsion d'iodate de fer pris 2 min après le mélange des microémulsions initiales. On peut observer une forte absorbance entre 250 nm et 400 nm lorsque les ions ferriques Fe^{3+} sont présents en solution par comparaison avec les spectres des solutions micellaires d'eau et d'acide iodique. D'autre part, aucune bande d'absorption correspondant à d'éventuels ions Fe^{2+} n'a été mesurée entre 250 nm et 800 nm.

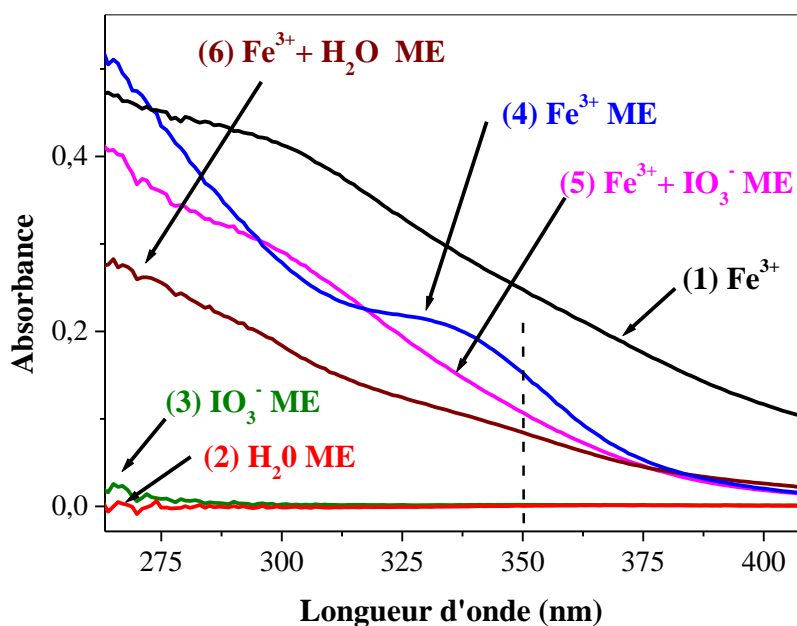


Figure 11 : Spectres UV-visible : 1) d'une solution aqueuse de Fe^{3+} (0,003M) et (2-6) de solutions micellaires à base d'isooctane et d'AOT (0,05M), avec $W=6$ pour des micelles inverses contenant : 2) de l'eau, 3) une solution aqueuse de IO_3^- (0,1 M), 4) une solution aqueuse de Fe^{3+} (0,03 M), 5) un mélange de Fe^{3+} et IO_3^- après 2 min et 6) un mélange de Fe^{3+} et H_2O après 2 min.

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

On note aussi une différence lorsqu'on a une réaction chimique entre les sels de nitrate de fer et d'acide iodique et lorsqu'on a une simple dilution. En effet, quand une microémulsion d'acide iodique est ajoutée, la couleur jaunâtre de la microémulsion de nitrate de fer disparaît rapidement. Pour étudier finement la cinétique de la réaction chimique, une technique de type *stopped-flow* aurait été certainement plus adaptée : dans notre cas les réactifs ont été mélangés directement dans la cellule de mesure du spectromètre. Cependant notre objectif était simplement de vérifier quel était le mécanisme ralentissant la formation de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$. Cette formation lente peut être due à la réaction chimique ou au coefficient d'échange micellaire. Par la suite, une longueur d'onde de 350 nm a été choisie pour étudier cette dynamique de formation des molécules-produits.

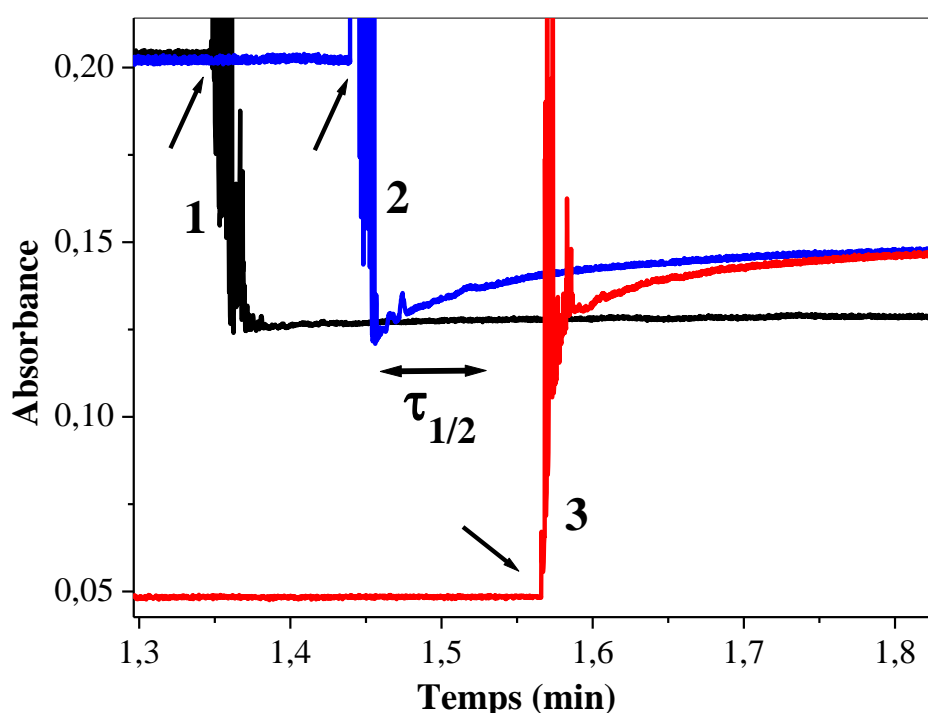


Figure 12: Evolution en fonction du temps de l'absorbance des solutions micellaires à $\lambda=350$ nm, le mélange initial est indiqué par une flèche pour: 1) $\text{Fe}^{3+} + \text{H}_2\text{O}$, 2) $\text{Fe}^{3+} + \text{IO}_3^-$ et 3) $\text{IO}_3^- + \text{Fe}^{3+}$, $\tau_{1/2}$ est le temps de demi-vie de la réaction mesuré expérimentalement

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

On observe sur la figure 12 une diminution de l'absorbance en moins d'une seconde : ce temps correspond à la durée de l'injection avec la micropipette. Les fortes oscillations mesurées juste après le mélange sont probablement dues à des mouvements de convection dans la cellule de mesure. Comme on pouvait le prévoir à partir de la figure 11, les solutions micellaires diluées de nitrate de fer présentent un niveau d'absorbance plus faible que dans le cas du mélange des deux réactifs. Ainsi, lorsque les ions IO_3^- sont ajoutés à la cellule du spectromètre contenant déjà les ions Fe^{3+} , l'absorbance diminue d'abord à une valeur correspondant au cas de la dilution, puis augmente de nouveau pour atteindre une valeur constante. Lorsque la cellule contient une microémulsion d'acide iodique, l'ajout de nitrate de fer conduit à une évolution temporelle similaire.

Nous avons rassemblé dans le tableau 2 les temps de demi-vie expérimentaux $\tau_{1/2}$ pour les différentes compositions étudiées (solvants et concentration en tensioactif) ainsi que la taille d^a des micelles mesurées par DLS, une estimation approximative du nombre N^b de micelles par unité de volume ainsi que le nombre moyen d'ions par micelle (ou av^c , nombre d'occupation moyen).

Solvant organique	[tensioactif]	[réactif]	d^a (nm)	N^b (m^{-3}) calculé	av^c	$\tau_{1/2}$ (seconde)
isooctane	[AOT] = 0,5 M	$[\text{IO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$	5,5	$3,1 \cdot 10^{24}$	0,52	0,4-0,6
		$[\text{Fe}^{3+}] = 0,03 \text{ M}$	5,7		0,17	0,4-0,6
		Mélange*	5,6			
isooctane	[AOT] = 0,05 M	$[\text{IO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$	3,8	$3,1 \cdot 10^{23}$	0,52	6
		$[\text{Fe}^{3+}] = 0,03 \text{ M}$	4		0,17	5,2
		Mélange*	4,2			
heptane	[AOT] = 0,5 M	$[\text{IO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$	6,2	$3,1 \cdot 10^{24}$	0,52	0,4-0,6
		$[\text{Fe}^{3+}] = 0,03 \text{ M}$	5,9		0,17	0,4-0,6
		Mélange*	5,8			
heptane	[AOT] = 0,05 M	$[\text{IO}_3^-] = 0,1 \text{ M}$	4,3	$3,1 \cdot 10^{23}$	0,52	4
		$[\text{Fe}^{3+}] = 0,03 \text{ M}$	3,9		0,17	4,2
		Mélange*	4,8			

Tableau 2 : Temps de demi-vie de formation des molécules d'iodate de fer pour des microémulsions de composition variable. Le diamètre hydrodynamique est mesuré par DLS pour des micelles inverses d'acide iodique, de nitrate de fer et 2 min après le mélange*.

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

Ce nombre N^b est calculé à partir du rapport entre le volume total de la phase aqueuse par rapport au volume d'eau d'une micelle individuelle et en supposant que la longueur de la chaîne carbonée de la molécule de l'AOT est environ 12 Å. Pour chaque cas le rayon de cœur des micelles est fixé à 1,6 nm [211]. Pour $W=6$, il est à noter que la distribution en nombre des diamètres hydrodynamiques est comprise entre 4 et 6 nm ce qui est en relativement bon accord avec la relation suivante: $d \text{ (nm)} = 0,35 W + 3$ [177].

Les temps de demi-vie de la réaction, $\tau_{1/2}$, diminuent lorsque la densité de micelles augmente. $\tau_{1/2}$ passe ainsi de 6 secondes pour $[AOT]=0,05M$ à environ 0,4-0,6 seconde pour $[AOT]=0,5M$ lorsqu'on utilise l'isooctane comme phase organique (tableau 3). La cinétique de formation des molécules produits est donc plus rapide quand N^b augmente ce qui peut s'expliquer par une augmentation de la fréquence des collisions entre micelles et donc par un accroissement du taux d'échange micellaire. On constate aussi que pour des faibles concentrations en tensioactif (tableau 2), on a une légère diminution de la valeur de $\tau_{1/2}$ lorsqu'on remplace l'isooctane par l'heptane de chaîne carbonée plus longue. Cette longueur de chaîne augmente en effet la flexibilité du film de tensioactifs autour des cœurs aqueux et facilite ainsi l'échange inter-micellaire [212].

Le temps de la réaction chimique est, dans notre cas, au moins 3 ordres de grandeur plus élevé que le temps caractéristique (inférieur à 1 ms) associé à l'échange micellaire [213]. Cette réaction lente était inattendue car les particules amorphes d'iodate de fer précipitent instantanément en solution aqueuse homogène pour des concentrations équivalentes d'acide iodique et de nitrate de fer à 0,1 M et 0,03 M, respectivement.

Dans la littérature, d'autres études témoignent d'une formation lente des produits, par exemple, pour AgI [212], BaSO₄ [181], CaCO₃ [214], et Cu₂S [215]. Pour ces composés ioniques, l'apparition des particules amorphes (à l'exception du sulfate de baryum) a été constatée de 5 à 30 min après le début de la réaction. La taille de ces particules était limitée par la taille des micelles. Un temps plus long ou un recuit sont alors nécessaires pour obtenir des nanomatériaux cristallisés.

Nous avons voulu vérifier si un recuit haute température de particules d'iodate de fer amorphes préparées par voie micellaire permettait d'obtenir des particules cristallisées de taille contrôlée. Une mesure d'ATD-TG a été menée sous atmosphère d'argon entre 20 et 350°C à une vitesse

de chauffage de 5 K / min (Fig. 13). Le pic exothermique bien défini à 225,5°C est associé à une perte de masse d'environ 33%.

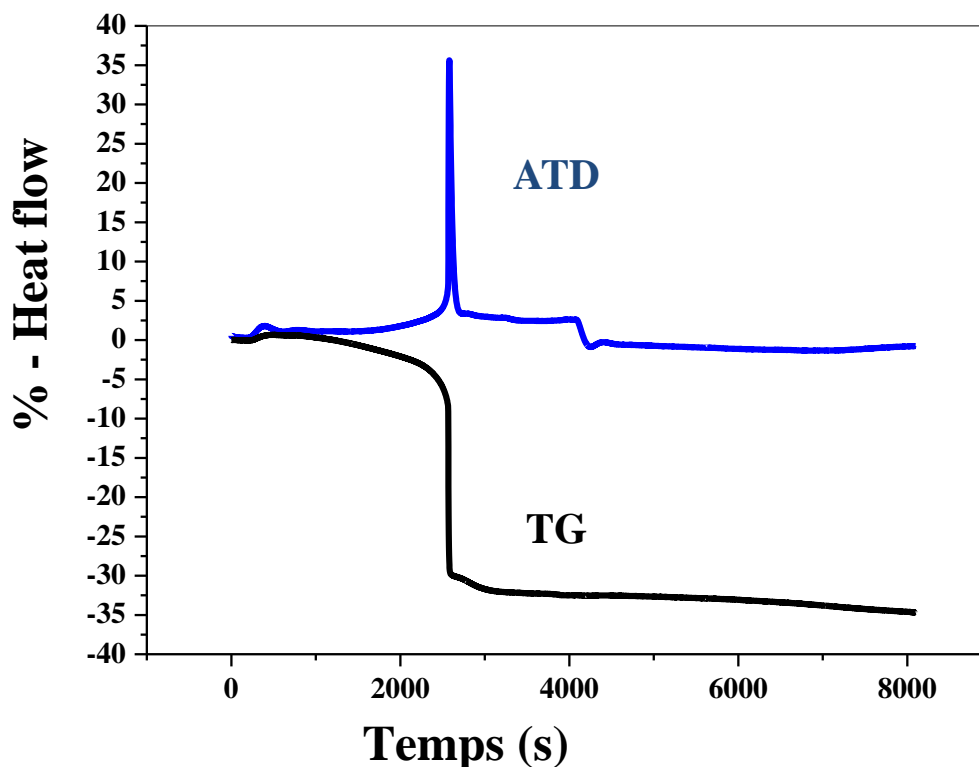


Figure 13 : Résultats de traitement thermique (ATD-TG) réalisé sur des particules amorphes d'iodate de fer préparé par voie micellaire (sous flux d'argon)

Ce pic exothermique à relativement basse température est généralement attribué à un retour à l'équilibre qui se traduit par une cristallisation des poudres (Fig. 14). Les images TEM (Fig.15) semblent montrer la présence après le recuit de particules sphériques de taille 5 nm cristallisées [216]. Cette image n'est probablement pas représentative de l'échantillon, car la diffraction des rayons X ne montre pas un fort élargissement des pics (Fig. 14).

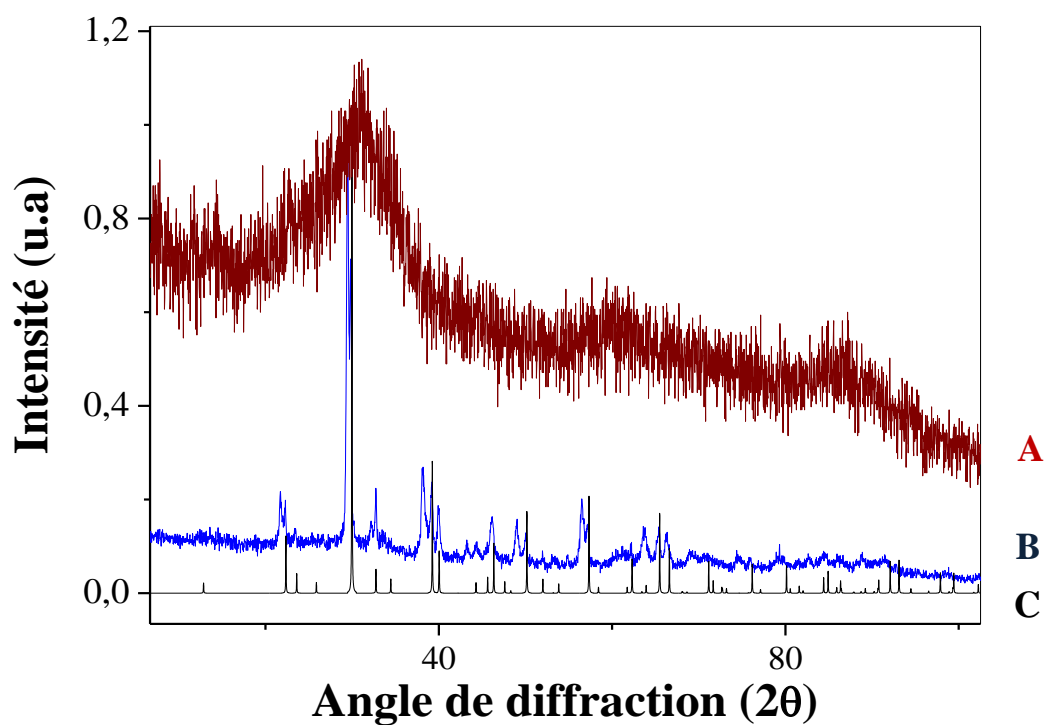
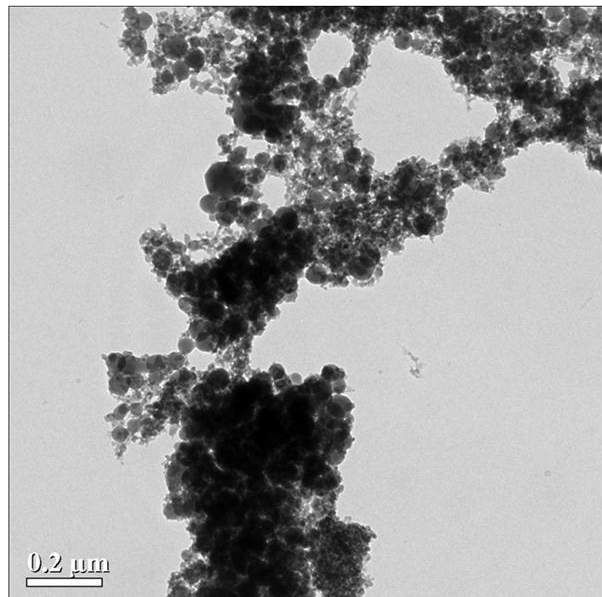
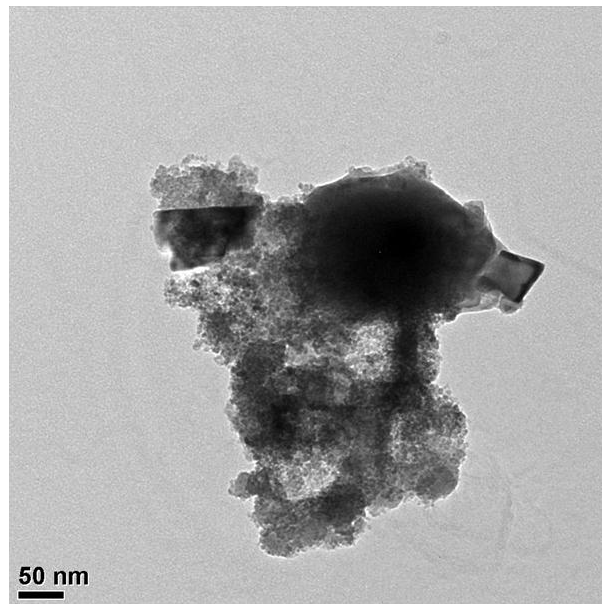


Figure 14 : Spectres de diffraction des rayons X : A) de particules sphériques préparées par voie micellaire, B) les mêmes particules après un traitement thermique et C) calculé [111].



A)



B)

Figure 15 : Images TEM de particules de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ a) préparées par micelles inverses après 30 min d'agitation à 80°C ($[\text{AOT}]=0,5\text{M}$, $[\text{HIO}_3]=0,3\text{M}$, $W=10$ et isooctane comme phase organique) B) le même échantillon que A) mais après traitement thermique (Fig. 13).

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

La formation lente des molécules produits de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ pourrait s'expliquer par la solubilité de l'iodate de fer ($6,2 \times 10^{-4} \text{ M}$) [217] qui est au moins un ordre de grandeur supérieur à ceux des composés ioniques cités auparavant. Une deuxième possibilité serait la formation d'un complexe de type $\text{Fe}(\text{AOT})_3$ [218, 219] car les spectres d'absorption des ions Fe^{3+} en ME et en solution aqueuse sont légèrement différents. Un plateau, à environ 335 nm est observé en microémulsion (figure 13). Par ailleurs, la présence des ions Na^+ dans le cœur des micelles pourrait aussi gêner la réaction de co-précipitation [220, 221]. En effet, le coefficient d'occupation moyen des ions de réactifs par micelle devrait conduire à une réaction instantanée or ce n'est pas le cas comme mentionné ci-dessus. En fait, les analyses chimiques effectuées par spectrométrie de masse couplée à une torche plasma (ICP-MS) (commandées au laboratoire central d'analyse du CNRS à Solaize) montrent des compositions élémentaires différentes selon la méthode de synthèse.

Les pourcentages atomiques de fer, sodium et iode sont regroupés dans le tableau 3 pour des nanoparticules d'iodate de fer cristallisées (Fig. 16) préparées par voie micellaire (échantillon A), par co-précipitation (échantillon B) et par voie hydrothermale (échantillon C).

Composé	Echantillon			
	A*	B*	C*	D*
Fe	8,09 %	9,58 %	9,93 %	9,62%
I	59,46 %	61,97 %	65,39 %	65,58%
Na	1,43 %	0,03 %	0,02 %	0%

Tableau 3 : Pourcentages atomiques de Fe, I et Na dans l'iodate de fer déterminés par spectrométrie de masse couplée à une torche plasma (ICP-MS). $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ a été préparé par : A) voie micellaire, B) co-précipitation et C) par voie hydrothermale. D) Représente les pourcentages théoriques de Fe et I dans $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$

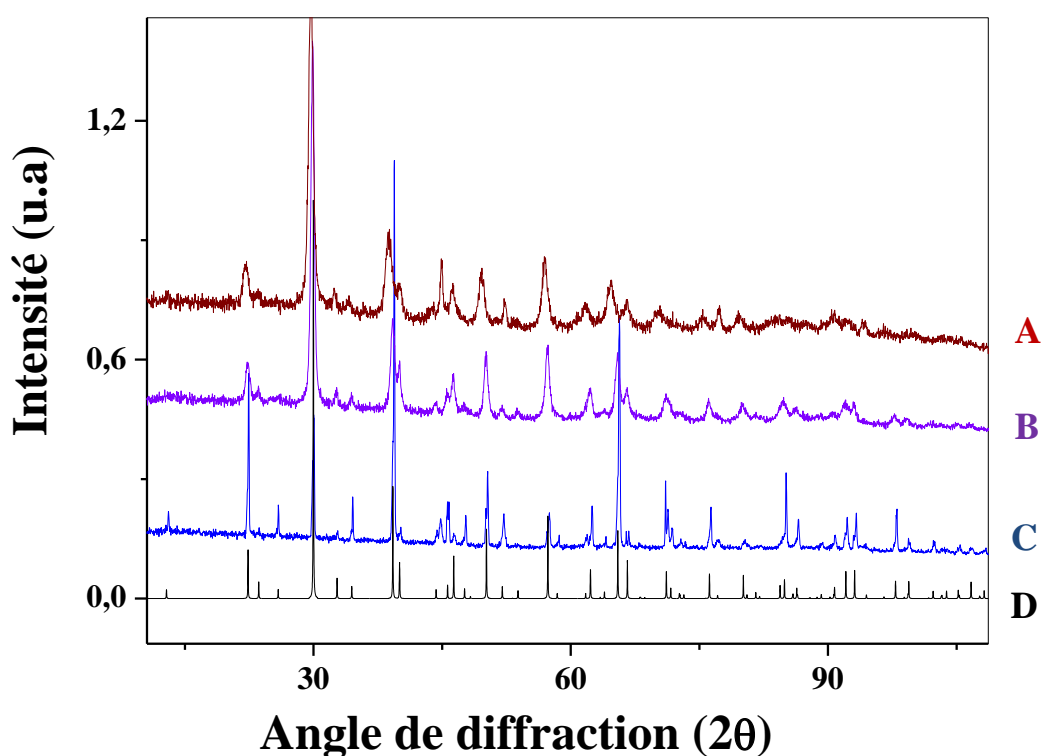


Figure 16 : Spectres de diffraction des rayons X des particules d'iodate de fer préparées par : A) voie micellaire, B) co-précipitation et C) par voie hydrothermale, D) calculé [111].

Les analyses réalisées montrent une présence plus importante de sodium (1,43%) dans l'échantillon A. La synthèse par voie hydrothermale est identique à celle développée en solution homogène par C. Galez et al. [111] mais en plaçant le milieu réactionnel dans une autoclave portée à 150°C.

3 Suivi in-situ de la cristallisation et de la croissance d'iodate de fer par diffusion hyper-Rayleigh

Dans ce paragraphe, nous allons présenter une étude expérimentale du suivi de la cristallisation et de la croissance des cristaux d'iodate de fer en microémulsions. Les cinétiques sont obtenues par mesure au cours du temps du signal de diffusion hyper-Rayleigh (HRS, Hyper Rayleigh Scattering), une méthode originale, rapide et non destructive, récemment implémentée au laboratoire Symme. La taille, la morphologie et la cristallisation des nanoparticules d'iodate de fer ont été aussi étudiées par des techniques plus classiques telles que la diffusion dynamique de lumière (DLS), la microscopie électronique en transmission (MET) et la diffraction des rayons X (DRX).

Le graphe présenté sur la figure 17-I illustre un exemple de suivi temps réel de la formation d'iodate de fer dans des micelles inverses sans agitation magnétique. Chaque point de ce graphe a été obtenu après un moyennage sur 1000 impulsions laser. Le signal HRS (qui dépend de manière quadratique de la puissance du laser) augmente d'abord de façon linéaire puis se stabilise pendant 5 min. En l'absence d'agitation magnétique, on observe alors une diminution du signal attribué à la sédimentation progressive des particules.

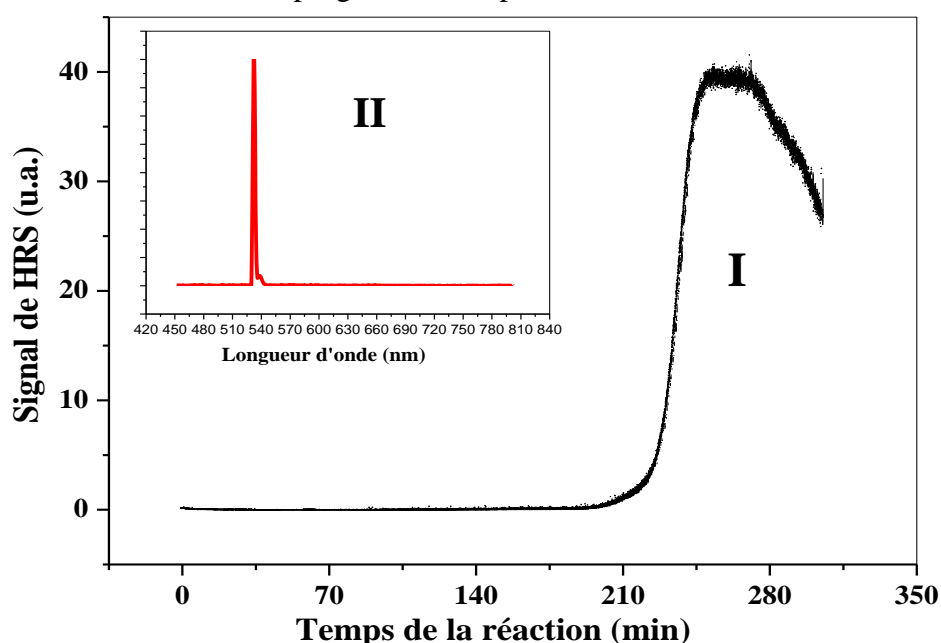


Figure 17: Suivi in-situ de la cristallisation par HRS des nanoparticules d'iodate de fer préparées à $W = 6$, $[AOT] = 0,5M$, $[IO_3^-] = 0,3M$, $[Fe^{3+}] = 0,1M$ et avec l'heptane comme phase organique. La température de la réaction est maintenue à $80^\circ C$.

Il a été aussi vérifié que la longueur d'onde du signal HRS est à 532 nm (Fig. 17-II). De plus, l'intensité des signaux en fin de processus est au moins deux ordres de grandeur plus élevée que celui d'une solution à 0,1 M de paranitroaniline, une molécule ONL de référence (Fig. 18). Il faut noter aussi que les signaux obtenus à partir des microémulsions d'eau pure, de IO_3^- et de Fe^{3+} sont négligeables (Fig. 18).

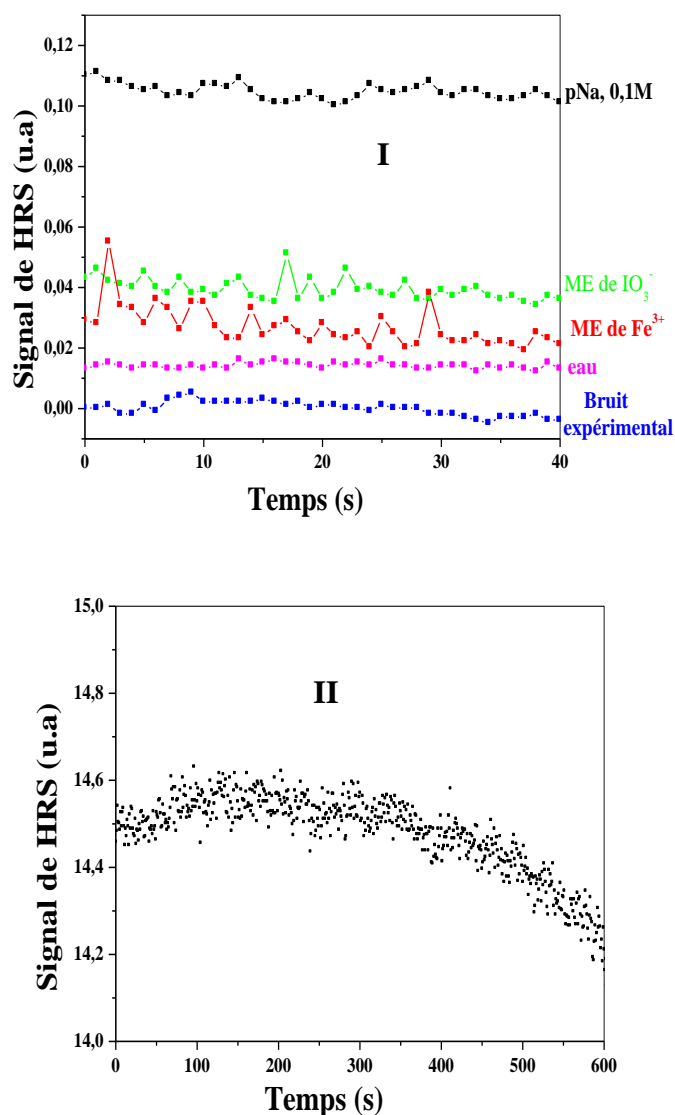


Figure 18: Stabilité dans le temps et sensibilité du signal mesuré pour le banc de mesures HRS

Avant de poursuivre la discussion sur les cinétiques de cristallisation de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ en microémulsions, il peut être intéressant de discuter des origines physiques du signal HRS mesuré. En effet, il existe plusieurs phénomènes physiques liés soit à des particules amorphes soit à des particules cristallisées.

Par exemple, les signaux HRS observés dans des suspensions de nanoparticules métalliques (surtout l'or) [201] sont clairement attribués à des effets de surface que ce soit pour des petites particules de forme anisotrope (la réponse en polarisation est alors dipolaire) ou à des effets de retard dans l'excitation non-locale de la non-linéarité de surface pour les grosses particules (la réponse est alors de type quadripolaire). Pour les particules amorphes de taille proche de la longueur d'onde d'excitation [222], les effets de retard dans l'excitation de molécules ONL adsorbées sont également connus pour donner des signaux HRS mesurables. Récemment, un signal de diffusion Rayleigh a également été démontré pour des petites particules sphériques de polystyrène (de rayon de 55 nm) mais seulement si celles-ci sont recouvertes d'une couche de molécules ONL [223].

Une autre contribution peut également résulter de défauts de surface comme dans le cas de nanoparticules ultra-fines de dioxyde de silicium (10 nm de diamètre) où la valeur d'hyperpolarisabilité par particule peut atteindre 30000×10^{-30} esu. La réponse optique non linéaire est alors interprétée par un mécanisme de transfert de charge localisé [224]. Enfin, pour les nanocristaux noncentrosymétriques de type CdS (ou CdSe), les effets de surface ne sont mesurables que pour des particules de taille inférieure à 4 nm [225]. Pour des particules plus grandes, le rayonnement HRS est clairement associé au volume. Plus récemment, la même conclusion a été obtenue pour des nano-aiguilles de CdSe [226] de longueur comprise entre 11 et 58 nm (et de diamètre 5 nm) et pour des nanocristaux de BaTiO₃ [227] (diamètre 90 nm).

Ainsi, toutes ces contributions possibles ne semblent pas pouvoir s'appliquer aux particules amorphes d'iodate de fer. Par la suite, la détection d'un signal HRS est donc attribuée à une cristallisation progressive des particules en suspension. Cette cristallisation est aussi démontrée par des mesures de diffraction X mesurée sur des poudres après centrifugation du milieu réactionnel à différentes valeurs du signal HRS. Ceci a été fait dans un but de démontrer si l'augmentation de la signalétique HRS correspondait à une cristallisation progressive ou à une croissance des nanoparticules Fe(IO₃)₃. Une réponse typique est donnée figure 19. Les poudres correspondant aux points A, B, C et D sont caractérisées par la suite en TEM et DRX.

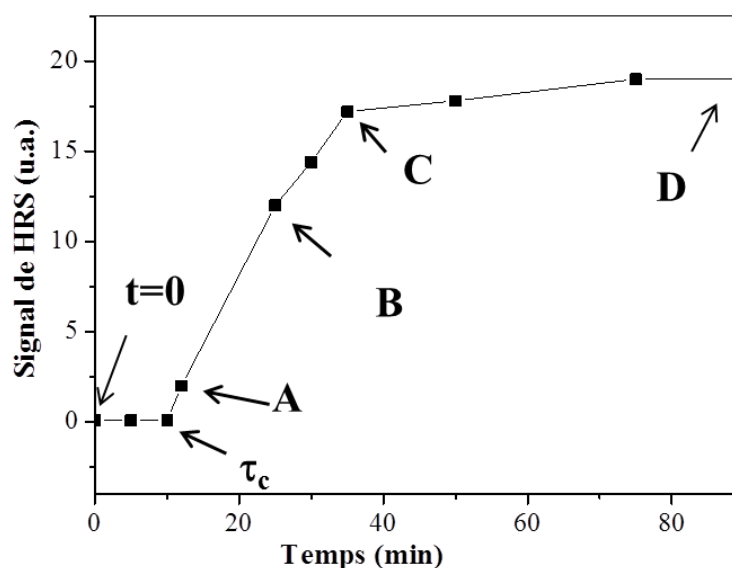


Figure 19 : Suivi in situ de la cristallisation par HRS de nanoparticules d'iodate de fer préparées à $W = 6$, $[AOT] = 0,2 \text{ M}$, $[IO_3^-] = 0,3 \text{ M}$, $[Fe^{3+}] = 0,1 \text{ M}$ et l'isooctane comme phase organique. Chaque point de ce graphe correspond à un prélèvement de 4 ml d'une solution mère de 100ml. La température de la réaction est maintenue à 80°C .

Par comparaison avec la figure 17, on remarque qu'il n'y a pas ici une chute du signal HRS. En effet, les phénomènes de sédimentation et d'agglomération des nanocristaux au fond des flacons lors des mesures HRS peuvent être limités par l'utilisation d'un agitateur magnétique. Toutefois, la taille et la forme des agitateurs disponibles au laboratoire Symme (qui permettent également de réguler en température) ne sont pas adaptées pour permettre leur insertion dans le dispositif expérimental de diffusion hyper-Rayleigh. C'est pourquoi pour la figure 19 nous avons fait des prélèvements de la solution micellaire mère puis mesuré immédiatement après le signal HRS.

L'imagerie TEM (Fig. 20) montre un changement continu de la taille et de la forme des nanoparticules. Au point A, on a surtout des particules sphériques avec un diamètre de 10-15 nm. Ces particules évoluent en aiguilles cristallisées (point D) avec un diamètre de 10-15 nm et une longueur de 50 nm à 1 μm . Les mesures de diffusion dynamique de la lumière réalisées aux points A, B, C et D de la courbe HRS confirment aussi une augmentation de la polydispersité en taille des nanoparticules d'iodate de fer. Les spectres de diffraction X réalisés sur ces poudres confirment que seules les aiguilles sont cristallisées (Fig. 21). L'augmentation du

signal HRS semble donc correspondre à une cristallisation et à une croissance simultanées des particules d'iodate de fer conduisant à des fortes valeurs de signaux HRS. En effet, les coefficients optiques non linéaires de l'iodate de fer cristallisé ont été estimés à plusieurs pm/V [114]. Des travaux sont en cours au laboratoire Symme pour quantifier l'hyperpolarisabilité des nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ en fonction de la longueur des aiguilles qui n'est plus négligeable par rapport à la longueur d'onde d'excitation.

Enfin, bien que nous n'ayons pas de données expérimentales sur d'éventuels défauts de surface dans les nanosphères amorphes d'iodate de fer (échantillon A de figure 19), le mécanisme de transfert de charge (comme celui observé dans les nanoparticules de dioxyde de silicium) semble difficile à envisager ici. Les iodates (à base d'éléments alcalins, alcalino-terreux ou de métaux de transition) sont en effet des matériaux de type "ionique" plutôt que "covalent" et l'origine de leur réponse optique non linéaire a été clairement attribuée à la paire d'électrons libres de l'iode [228, 229].

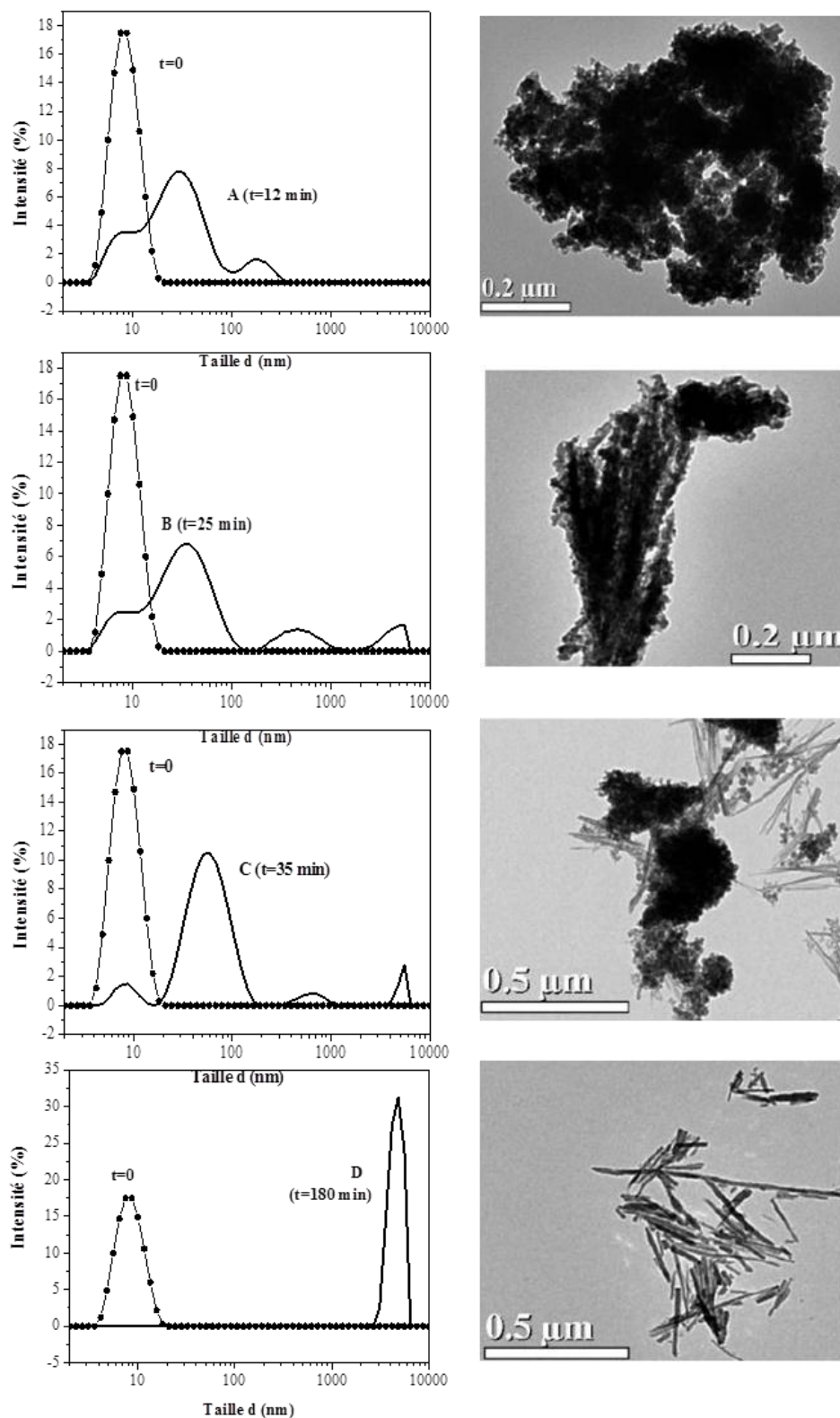


Figure 20: Images TEM correspondant de haut en bas aux points A, B, C et D de la figure 19

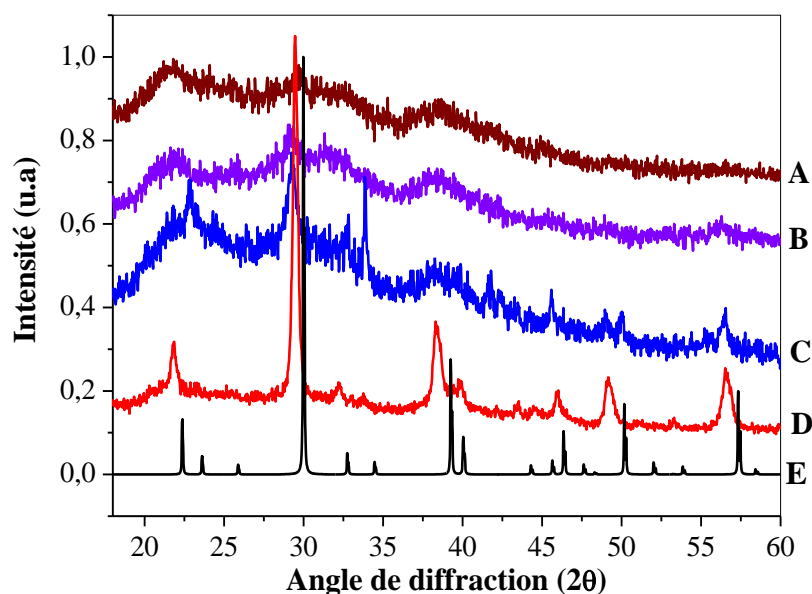


Figure 21 : Spectres de diffraction des rayons X correspondant aux points A, B, C et D de la figure 19, E) calculé [111].

La formation de nano-aiguilles cristallisées d'iodate de fer pourrait être attribuée à un phénomène d'adsorption sélective de molécules de tensioactif sur la surface des nanoparticules amorphes primaires de diamètre compris entre 10 et 20 nm. Ce mécanisme de croissance a déjà été rapporté dans la littérature pour de nombreux composés ioniques formés par précipitation dans des microémulsions, comme Cu_2S [215], CaCO_3 [214] et $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ [230] ainsi que d'autre sels insolubles dans l'eau mentionnés dans la référence [148]. Le processus d'agrégation est illustré sur la figure suivante :

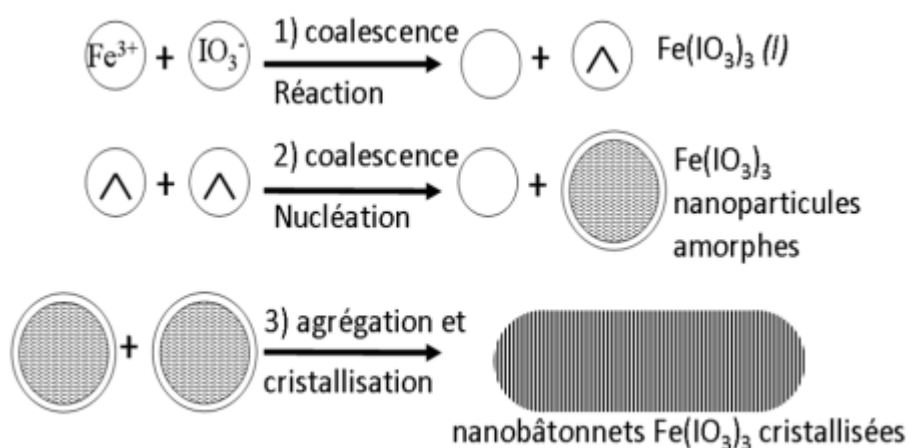


Figure 22 : Représentation schématique du mécanisme de croissance des aiguilles cristallisées d'iodate de fer

Il est connu que l'adsorption spécifique des molécules de tensioactif sur les faces cristallines peut empêcher la croissance dans n'importe quelle direction cristalline. Par exemple, pour les matériaux diélectriques comme le carbonate de calcium, une adsorption sélective de composés organiques sur la face polaire (001) suivie d'une «cristallisation non classique » de l'ensemble des nanoparticules est proposée [52, 53]. Lors de la formation de nanofils de ZnO dans des microémulsions à différentes températures, une étude de suivi par imagerie TEM haute résolution en fonction du temps a montré un attachement orienté de nanoparticules partiellement cristallisées [54]. En raison de l'anisotropie cristalline de ZnO, le mécanisme de croissance par attachement produit des nanostructures cristallines unidimensionnelles suite à une recristallisation continue et progressive des particules primaires amorphes. Dans notre cas ici et de manière similaire une adsorption spécifique des molécules d'AOT sur des particules primaires de structure partiellement ordonnée, et donc polaires, pourraient aussi conduire à une agrégation orientée et à une cristallisation simultanée (Fig. 22).

Enfin, nous avons étudié l'influence de cinq paramètres expérimentaux sur les cinétiques de cristallisation et de croissance des nanocristaux. Il s'agit de la température de la réaction, la nature de la phase organique, la concentration en réactifs et en tensioactif ainsi que la taille initiale des micelles (le rapport W). La figure 23 et le tableau 4 illustrent l'effet de ces paramètres sur les temps de cristallisation notés τ_c (estimés à partir de la pente du signal HRS).

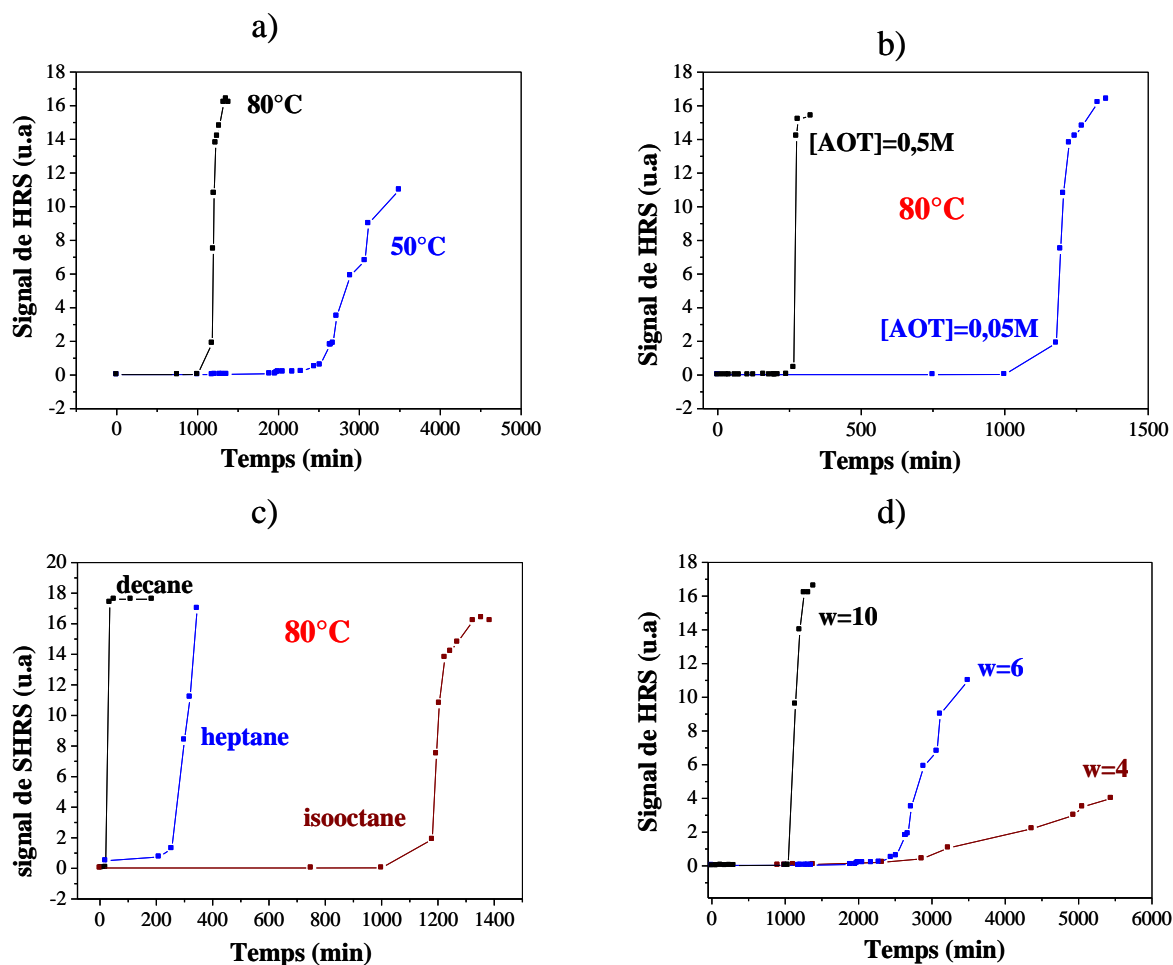


Figure 23: Influence des conditions expérimentales sur les temps de cristallisation des nanoparticules d'iodate de fer: (a) effet de la température de la réaction ; (b) effet du nombre de micelles ; (c) effet de la longueur de la chaîne carbonée des solvants organiques et (d) effet de la taille initiale de micelles inverses. Toutes les expériences ont été réalisées pour $[\text{IO}_3^-]=0,03 \text{ M}$, $[\text{Fe}^{3+}]=0,01 \text{ M}$, l'AOT comme tensioactif et l'isooctane comme solvant organique sauf pour la figure c.

Nous avons constaté que l'augmentation de la température de la réaction de 23°C à 50°C puis à 80°C réduit le temps de cristallisation, d'un mois à 3000 min puis à 1000 min pour $[\text{AOT}]=0,05 \text{ M}$, $[\text{IO}_3^-]=0,1 \text{ M}$ et pour $W=6$ (Fig. 23-a, tableau 4). En effet, la température accélère la fréquence des collisions et donc l'échange micellaire ce qui favorise la nucléation et la croissance des nanoparticules. On peut aussi augmenter cette fréquence de collision en augmentant le nombre de micelles. Pour l'exemple montré sur la figure 23-b, le temps de cristallisation diminue de 1190 à environ 310 min pour une augmentation en AOT de 0,05 M à 0,5 M.

Paramètres expérimentaux	W	[IO ₃ ⁻] (M)	[AOT] (M)	Phase organique	Température (°C)	Temps de cristallisation, τ_c (min)
Température	6	0,1	0,05	isooctane	80	1190
					50	2550
	5	0,1	0,5	isooctane	50	2940
					23	33360
Nombre de micelles	6	0,1	0,5	isooctane	80	310
			0,2			650
			0,05			1190
Solvant organique	6	0,1	0,05	décane	80	21
				heptane		250
				isooctane		1190
La taille des micelles	10	0,1	0,05	isooctane	50	1050
	6					2550
	4					2870
Concentration des réactifs	6	0,3	0,2	isooctane	80	11
		0,1				650

Tableau 4: Influence de la température et de la composition de la microémulsion (W, solvant, la concentration de tensioactif et des réactifs) sur les temps de cristallisation des nanoparticules d'iodate de fer.

La flexibilité et l'élasticité du film de tensioactifs gouvernent aussi le processus d'échange micellaire. Cette flexibilité dépend du solvant organique, de la taille des gouttelettes ainsi que du tensioactif lui-même.

Nous avons étudié l'effet de trois solvants organiques (décane, heptane et isooctane) sur les temps de cristallisation (Fig. 23-c, tableau 4). On remarque que plus la longueur de la chaîne carbonée du solvant organique est élevée plus le temps de cristallisation est court. Ainsi pour [AOT]=0,05M, [IO₃⁻]= 0,1M, [Fe³⁺]=0,03M et pour un rapport W=6 à 80°C, on obtient un début de cristallisation au bout de 21 min avec le décane, 250 min avec l'heptane et 1190 min avec l'isooctane. En effet, plus la molécule de solvant organique est encombrante plus elle aura de mal à « s'insérer » entre les molécules de tensioactifs. Ceci diminue la rigidité du film de tensioactif et favorise l'échange inter-micellaire et donc la cinétique de cristallisation des nanoparticules. Lorsque la taille des cœurs des micelles augmente (à cause de l'augmentation

Synthèse par voie micellaire de nanocristaux d'iodate de fer

de la teneur en eau) le film de tensioactif devient moins rigide, ce qui accélère aussi le processus d'échange inter-micellaire [231] (Fig. 23-d, tableau 4).

Enfin, nous avons constaté aussi que l'augmentation de la concentration en réactifs de 0,1 M à 0,3 M pour IO_3^- (respectivement de 0,03 M à 0,01M de Fe^{3+}) accélère également le processus de cristallisation comme on peut le voir sur la dernière ligne du tableau 4.

Conclusion du chapitre

Dans cette étude, nous avons combiné une technique originale, la diffusion hyper-Rayleigh avec des techniques expérimentales plus classiques telles que la diffusion dynamique de lumière, la diffraction des rayons X et la microscopie électronique à transmission pour caractériser et suivre la formation des nanoparticules d'iodate de fer en microémulsions. Ce travail a mis notamment en évidence l'importance de la stabilité des microémulsions dans le contrôle de la forme des nanoparticules préparées, ainsi que l'importance de la nature des solvants organiques, de la température, de la concentration des réactifs et des tensioactifs dans le taux d'échange micellaire, la cristallisation et la croissance des nanocristaux d'iodate de fer. Cette approche expérimentale originale pourrait être étendue à des études portant sur la formation de nanoparticules métalliques pour lesquelles la diffusion de la lumière de seconde harmonique est facilement observable.

Chapitre IV: Elaboration de nanocomposites polymères

Introduction

L'intégration des nanocristaux d'iodate de fer dans une matrice polymère peut apporter des nouvelles propriétés à savoir des propriétés piézoélectriques et d'optiques non linéaires. L'utilisation de poudres sèches s'accompagne généralement de la formation d'agrégats dans la matrice polymère ce qui peut conduire à la détérioration des propriétés notamment mécaniques de cette matrice. Les particules inorganiques, de plus, ont souvent tendance à former une phase séparée, par sédimentation. Plusieurs méthodes ont été développées pour éviter l'agglomération et la sédimentation des particules [62]. Ces méthodes peuvent être divisées en deux groupes :

- la production in situ de particules à l'intérieur ou en présence de polymères ou de monomères,
- la modification de la surface des particules à l'aide des techniques de «greffage».

Pour élaborer des nanocomposites polymères à base de PMMA/ iodate de fer, nous sommes passés par une méthode du premier groupe à savoir la voie de polymérisation in situ de monomère MMA, utilisé comme la phase organique des microémulsions. La démarche consiste à réaliser la polymérisation de cette phase organique (MMA) à l'aide d'une photopolymérisation de films déposés préalablement sur des lames de verres ou de wafer de silicium par spin coating ou par filmographe (Fig. 1). Cette voie de synthèse par polymérisation in situ est une stratégie pertinente pour élaborer des nanocomposites à matrice polymère [10, 232, 233]. En effet, cette technique présente les avantages d'être reproductible, à bas coût et surtout de permettre de limiter la présence des agrégats en piégeant les particules dispersées à l'intérieur de la matrice polymère.

L'inconvénient majeur de l'approche micellaire est qu'elle suppose la détermination des zones de la formation des microémulsions initiales et après mélange qui sont très sensibles à la composition des systèmes ternaires (phase aqueuse/ solvant organique/ tensioactif) ainsi qu'à la température.

Gan et Chew furent parmi les pionniers à travailler sur la polymérisation de microémulsions inverses [234]. Ils ont réussi à obtenir des polymères transparents non chargés en utilisant des tensioactifs polymérisables (ω -poly méthoxy (oxyde d'éthylène) 40 undécyl- α -methacrylate (PEO-R-MA-40)), 2-hydroxyéthyl méthacrylate, l'eau comme solvant, et un agent réticulant le diméthacrylate d'éthylène glycol [235]. Paveland et Mackayv ont de leur côté étudié la

polymérisation de microémulsions inverses contenant des particules de CdS en utilisant un tensioactif non polymérisable, l'AOT, un tensioactif polymérisable, le DDAMA, et le MMA comme phase organique. Cependant, une séparation de phases menant à la formation d'agrégats de CdS et par la suite à un solide opaque a été observée pour les systèmes micellaires à base d'AOT/MMA. L'ajout de polyéthylène glycol diacrylate (PEGDA) retarde la formation des agrégats mais le matériau solide final reste opaque. Par la suite, en remplaçant l'AOT par le DDAMA, Paveland et Mackayv ont réussi à obtenir des solides transparents contenant des particules non agrégées de CdS [236]. J. Henle et S. Kaskel ont pour leur part préparé des nanocomposites photochromiques transparents à base de BiOX ($X = \text{Cl}, \text{I}$) et d'acrylate de lauryle (PLA) en utilisant des microémulsions inverses à base d'un tensioactif non-ionique, le Marlophen NP10 [11].

Pour notre part, et par rapport au chapitre précédent, nous avons choisi de remplacer le solvant organique par le monomère méthyl méthacrylate (MMA) et l'AOT par un tensioactif non-ionique, le Marlophen NP12. La figure 1 illustre le mode opératoire que nous avons utilisé pour préparer nos nanocomposites polymères.

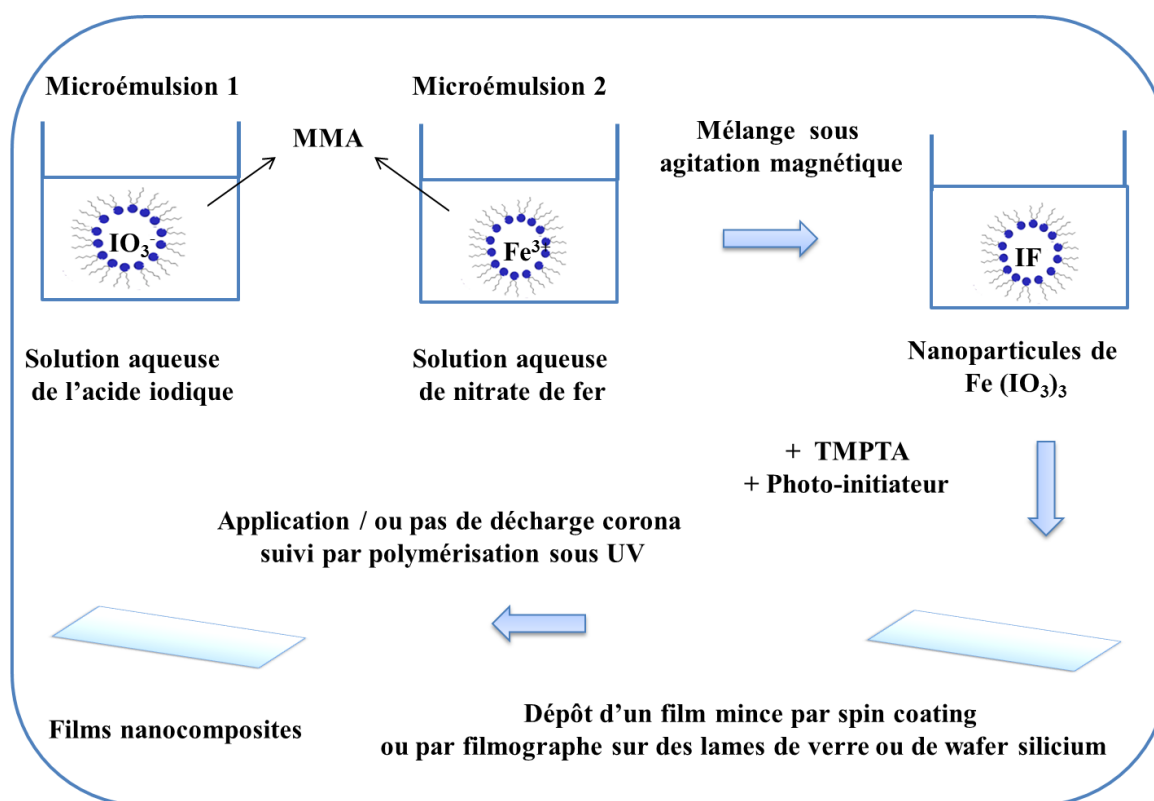


Figure 1 : Préparation d'un film nanocomposite à base de MMA/ $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ par microémulsions inverses

Produits chimiques utilisés :

Le nitrate de fer ($\text{Fe}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), l'acide iodique (HIO_3), l'AOT (sodium bis (2-éthylhexyle) sulfosuccinate, $\text{C}_{20}\text{H}_{37}\text{NaO}_7\text{S}$ avec une pureté $> 99\%$), ont été achetés auprès de Sigma-Aldrich (France). Le triacrylate de triméthylolpropane et le méthyl méthacrylate auprès d'Aldrich (France), tandis que le Marlophen NP12 et le phenylbis (2,4,6-triméthylzol) phosphine (Irgacure® 819) ont été offerts respectivement par Sasol et BASF (France). Les produits ont été utilisés sans purification particulière.

Cette partie de notre travail a été précédée par une étude théorique, par simulation, des variations prévisibles de certaines propriétés du matériau lorsque l'on introduit les nanocharges. Cette étude a été basée sur une dispersion aléatoire des nanoparticules dans une matrice polymère. Le taux de remplissage volumique a été gardé faible ($\leq 10\%$) afin de préserver les propriétés de la matrice polymère. Dans ce dernier chapitre, nous allons donc présenter :

- l'approche prédictive (simulation informatique) des propriétés piézoélectriques, mécaniques et diélectriques des nanocomposites polymères développée au laboratoire Symme,
- la synthèse de cristaux d'iodate de fer dans des microémulsions à solvant de monomère méthyl méthacrylate (MMA),
- la préparation de couches minces de nanocomposites polymères, et l'orientation sous champ électrique des nanoparticules dans les couches,
- la caractérisation piézoélectrique, optique et mécanique de ces couches.

1 Simulation matériaux

Une approche prédictive des propriétés piézoélectriques, mécaniques et diélectriques des nanocomposites polymères a été développée dans notre équipe au laboratoire SYMME [237, 238]. Cette étude, essentiellement menée par Bertrand Chambion et Laurent Badie, s'inscrit dans le cadre du projet NANOPOP. Bien que nous n'ayons pas participé directement à cette étude de modélisation par éléments finis, cette section permet d'estimer les ordres de grandeur des différents coefficients électromécaniques de nanocomposites 0-3 en fonction des propriétés de ses différents constituants, à savoir les particules et la matrice polymère. D'autre part, on verra que la forme et l'arrangement des particules piézoélectriques dans la matrice polymère sont deux paramètres essentiels pour optimiser la réponse piézoélectrique du nanocomposite. L'obtention de nanocristaux d'iodate de fer de forme allongée (et non sphérique) dans le système eau/isooctane/AOT et par la suite eau/MMA/Marlophen représente finalement, comme nous allons le voir, une perspective très intéressante.

Introduction

La modélisation par éléments finis pour des structures 2D a été utilisée afin de prévoir et d'optimiser la réponse électromécanique de (nano)-composites 0-3 en fonction des propriétés matériaux des particules et de la matrice. La matrice modèle étudiée ici est une résine époxy et non le PMMA mais leurs propriétés diélectriques et mécaniques sont assez proches. Pour les particules, l'iodate de fer n'a pu être retenu comme modèle puisque ce matériau n'existe pas sous forme massive mais sa structure cristalline et ses propriétés optiques non-linéaires laissent supposer un comportement mécanique, diélectrique et piézoélectrique assez comparable à celui de LiNbO_3 . Les matériaux retenus comme nanoparticules sont le LiNbO_3 , le ZnO et le PZT , tous les trois étant bien caractérisés sous leur forme massive (Tableau 1).

Parameter	Epoxy	ZnO	PZT-7A	LiNbO ₃
C_{11}^E (GPa)	7.8	195.4	148.0	203.0
C_{12}^E (GPa)	3.9	111.2	76.2	53.0
C_{13}^E (GPa)	3.9	92.5	74.2	75.0
C_{22}^E (GPa)	7.8	195.4	148.0	245.0
C_{23}^E (GPa)	3.9	111.2	74.2	75.0
C_{33}^E (GPa)	7.8	199.8	131.0	245.0
C_{44}^E (GPa)	2.0	39.6	25.4	60.0
C_{55}^E (GPa)	2.0	39.6	25.4	60.0
C_{66}^E (GPa)	2.0	42.1	35.9	75.0
κ_{11}/κ_0	2.3	8.5	460.0	43.5
κ_{22}/κ_0	2.3	8.5	460.0	43.5
κ_{33}/κ_0	2.3	10.9	235.0	30.0
d_{33} (pC/N)	0	12.4	153.0	6.0
d_{31} (pC/N)	0	-5.0	-60.0	-0.9
d_{15} (pC/N)	0	-8.3	360.0	6.8
d_{22} (pC/N)	0	0	0	20.0

Tableau 1: Propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques des matériaux de l'étude

Notre approche de modélisation considère un Volume Élémentaire Représentatif (ou RVE, pour *Representative Volume Element*) étendu comprenant plusieurs particules piézoélectriques dispersées aléatoirement. Une distribution variable de leur axe de polarisation est également prise en compte car un arrangement rigoureusement périodique et une orientation unique des particules polaires sont peu réalistes en pratique. Ces modélisations portent sur l'influence de la concentration en particules et de leur répartition sur les propriétés élastiques, diélectriques et piézoélectriques des composites. Elles ont été validées et comparées à un modèle analytique basé sur l'approche de Mori-Tanaka [239] et avec un RVE simple ne comprenant qu'une particule par maille (dans ce cas, une répartition aléatoire ne peut être considérée). L'implémentation étant validée par comparaison entre les différentes approches, une optimisation de la réponse piézoélectrique est alors proposée. Ainsi, le coefficient piézoélectrique d_{33} n'est pas le seul paramètre pertinent car les matériaux sans plomb tels que LiNbO₃ et ZnO apparaissent comme des alternatives concurrentielles au PZT. Enfin, les réponses piézoélectriques des composites 0-3 avec différents arrangements et différentes formes de particules sont quantitativement comparées aux composites 1-3 et aux matériaux massifs.

1.1 Les différents modèles

De nombreuses études portent sur les simulations des matériaux composites. Les modèles de base [240, 241, 242] ont été d'abord implémentés à partir des approches de Voigt et de Reuss mais ceux-ci sont limités à des composites lamellaires (parallèle ou perpendiculaire) c'est-à-dire à des géométries simples. Des modèles analytiques ou semi-analytiques plus sophistiqués ont été développés plus tard, comme, par exemple, la méthode d'homogénéisation asymptotique [243] qui permet d'obtenir des expressions exactes ou approchées de l'ensemble des coefficients en fonction de la complexité géométrique du composite. Cependant, la plupart d'entre eux [244, 245, 246, 247, 248] repose sur la solution d'Eshelby qui considère un milieu infini ne contenant qu'une seule inclusion ellipsoïdale [12] dans laquelle les champs de contraintes et déformations sont calculés. L'effet d'une concentration plus importante de particules (donc d'interactions possibles entre particules) réparties de manière périodique a été introduit par Mori-Tanaka [239]. Le concept principal de ce modèle est de considérer que chaque particule se comporte comme une inclusion isolée au sein d'une matrice effective soumise à la déformation moyenne de la matrice réelle. Les équations propres à cette approche analytique dite de Mori-Tanaka ne seront pas détaillées ici mais elles sont bien référencées dans l'article de Dunn et al. [11].

Concernant les analyses par éléments finis, d'autres études ont été publiées [249, 250, 251, 252, 253, 238] soit comme une méthode autonome pour calculer les coefficients électromécaniques soit pour valider les modèles ci-dessus. Ces analyses ont toutes en commun de considérer un RVE simple composé d'une cellule unitaire ne contenant qu'une seule particule. Toutefois, ceci est peu compatible avec les matériaux composites développés dans ce travail puisque les techniques d'élaboration ne peuvent garantir un arrangement périodique régulier des charges au sein de la matrice ni une orientation unique.

Ci-dessous nous considérons donc une structure plus large avec différentes concentrations de particules réparties aléatoirement dans la matrice :

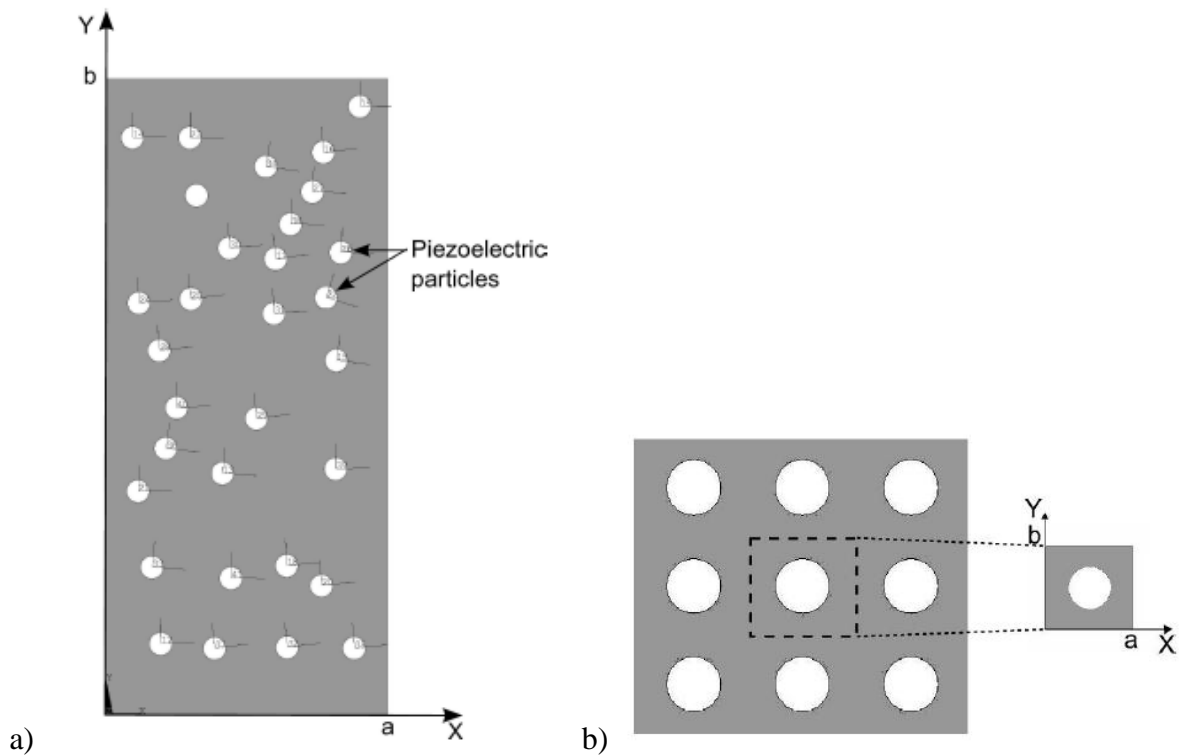


Figure 2 : a) Exemple de structure étudiée comprenant un arrangement aléatoire de particules ainsi que leur système de coordonnées locales. b) Cas d'un arrangement périodique régulier constitué d'une particule unique dans une cellule unitaire simple.

Le calcul de la distribution 2D des particules est basé sur une fonction du logiciel ANSYS comprenant un générateur aléatoire des coordonnées de leur centre. Les disques sont placés un par un en vérifiant à chaque étape qu'il n'y a pas de superposition entre particules ni avec les limites du RVE. La concentration en particules est fixée par le nombre de disques. Chaque particule a son propre système de coordonnées de façon à contrôler son orientation par rapport à celle de la matrice. L'angle de rotation est fixée par une fonction gaussienne de valeur moyenne 0° et de largeur à mi-hauteur fixée entre 0° (orientation parfaite selon Y) et 50° . De plus, la répartition et l'orientation des particules étant fixée aléatoirement, les modélisations présentées ci-après sont moyennées sur 10 calculs. Les écarts-types trouvés sont alors inférieurs à 10% de telle sorte que les barres d'erreur ne sont pas représentées dans les différentes figures. La figure 2-b présente aussi le cas d'une distribution périodique de particules obtenue à partir d'une seule particule orientée selon Y dans une cellule unitaire classique. La méthode des éléments finis consiste à discrétiser l'espace de calcul en petits domaines appelés éléments représentatifs (Fig. 3) où les lois physiques sont approximées de manière linéaire. Ces éléments peuvent être de différentes formes et sont délimités par des nœuds positionnés à leurs

extrémités. Le logiciel ANSYS utilisé possède un module permettant de coupler les propriétés mécaniques et électriques nécessaire à la simulation des équations de la piézoélectricité.

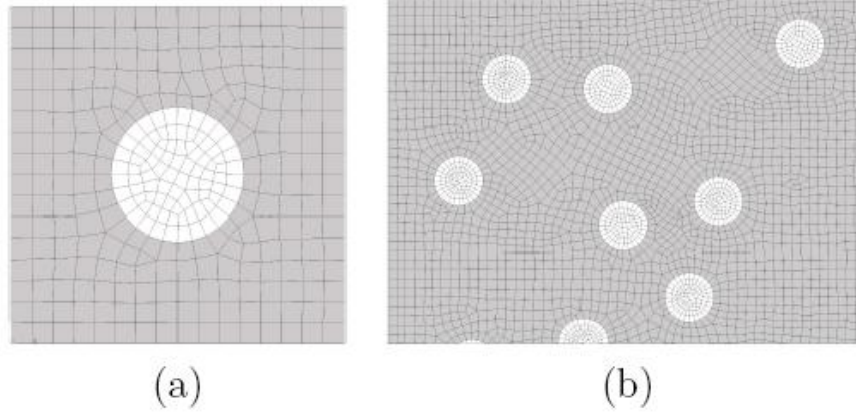


Figure 3 : Exemple de discrétisation pour des arrangements de particules périodiques (a) et aléatoires (b).

Le calcul des coefficients électromécaniques effectifs de la structure composite nécessite d'appliquer différentes conditions aux limites [252, 254] qui sont regroupées dans le tableau 2. Ces conditions sont périodiques puisque les RVE ne sont qu'une partie de la structure totale. Les axes de référence X, Y et Z de la figure X correspondent respectivement aux directions 1, 3 et 2 de telle sorte que les coefficients effectifs déterminés sont la constante élastique C_{33}^E , la permittivité diélectrique κ_{33} et le coefficient piézoélectrique d_{33} .

Parameter	Mechanical boundary conditions	Electrical boundary conditions
C_{33}^E	$u_3(y = 0) = 0$ $u_3(y = b) = u_0$ $u_1(x = 0) = 0$ $u_1(x = a) = 0$	$\phi(y = 0) = 0$ $\phi(y = b) = 0$
κ_{33}	$u_3(y = 0) = 0$ $u_3(y = b)$: coupled $u_1(x = 0) = 0$ $u_1(x = a) = 0$	$\phi(y = 0) = 0$ $\phi(y = b) = \phi^0$
d_{33}	$u_3(y = 0) = 0$ $u_3(y = b)$: coupled $u_1(x = 0) = 0$ $u_1(x = a) = 0$	$\phi(y = 0) = 0$ $\phi(y = b) = \phi^0$

Tableau 2 : Conditions aux limites appliquées pour le calcul des coefficients dans la direction 3

Les différents coefficients électromécaniques sont obtenus comme suit. Après simulation, on accède à l'énergie diélectrique (U_d) et mécanique (U_e) de tous les éléments contenus dans le volume V . Ces énergies s'expriment par $U_d = \frac{V}{2} \kappa_{33} E_3^2$ et $U_e = \frac{V}{2} C_{33}^E \epsilon_0^2$ où E_3 est le champ électrique appliqué et ϵ_0 la déformation. Le coefficient piézoélectrique d_{33} est lui obtenu par la relation $d_{33} = \frac{\Delta h}{\phi^0}$ où Δh est le déplacement induit calculé et ϕ^0 la tension appliquée. Les schémas de principe de calcul des coefficients C_{33}^E et d_{33} sont illustrés ci-dessous :

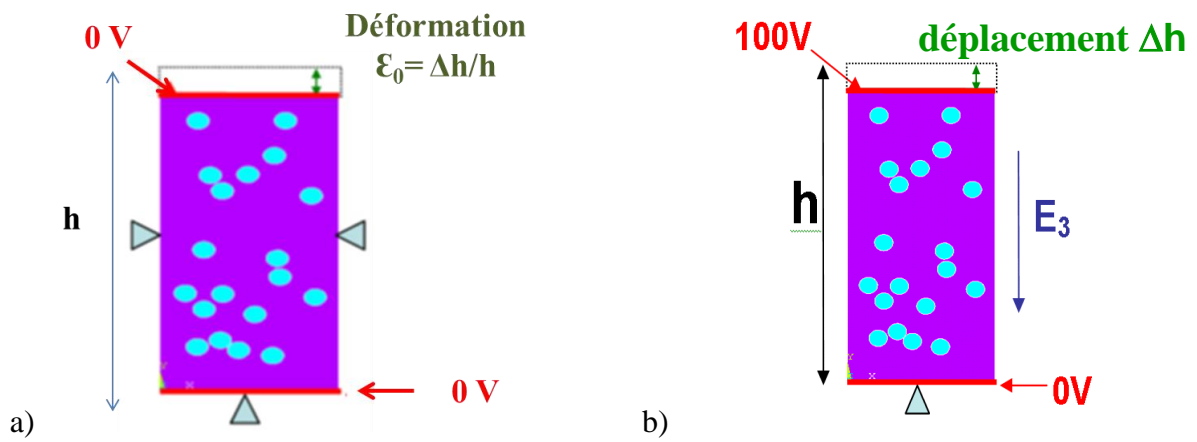


Figure 4 : Schéma de principe de la simulation en 2D des coefficients effectifs élastiques (a) et piézoélectriques (b) du composite.

1.2 Résultats et discussions

1.2.1 Comparaison des modèles

Dans cette partie, seuls les composites ZnO/époxy sont considérés. Les axes de polarisation des particules sont gardés strictement alignés suivant l'axe Y et la concentration en particules est limitée à 40% pour rester dans un intervalle réaliste d'un point de vue pratique. Les résultats obtenus pour la permittivité diélectrique relative κ_{33} sont tracés figure 5. Un bon accord peut être observé entre les différentes analyses par éléments finis donc un arrangement aléatoire influence peu la permittivité diélectrique pour la gamme de concentrations étudiées. La comparaison avec le modèle analytique de Mori-Tanaka est aussi tout à fait acceptable jusqu'à 40% de particules.

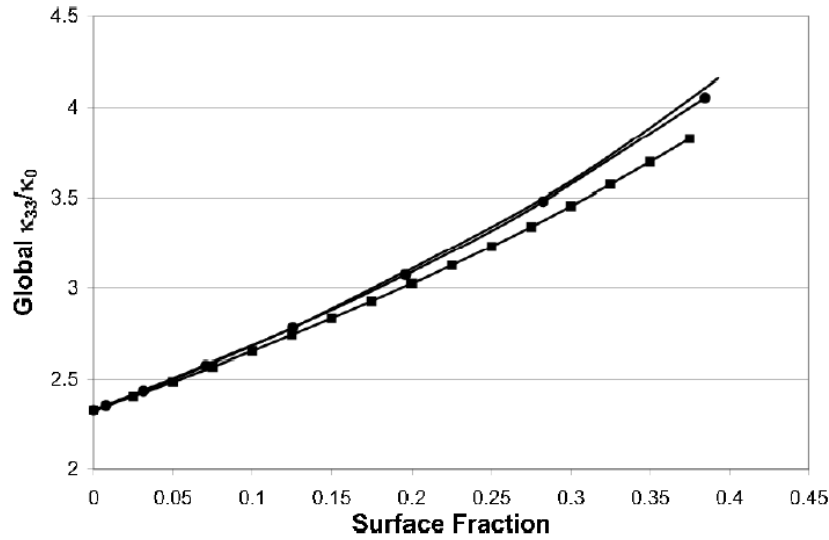


Figure 5 : Permittivité diélectrique relative selon Y des composites ZnO/époxy pour les différents modèles (— structure aléatoire, ● cellule unitaire et ■ Mori-Tanaka)

Un comportement similaire est observé figure 6 pour le coefficient élastique C_{33}^E avec des résultats très proches entre les différents modèles jusqu'à une fraction surfacique de particules de 30 - 40%.

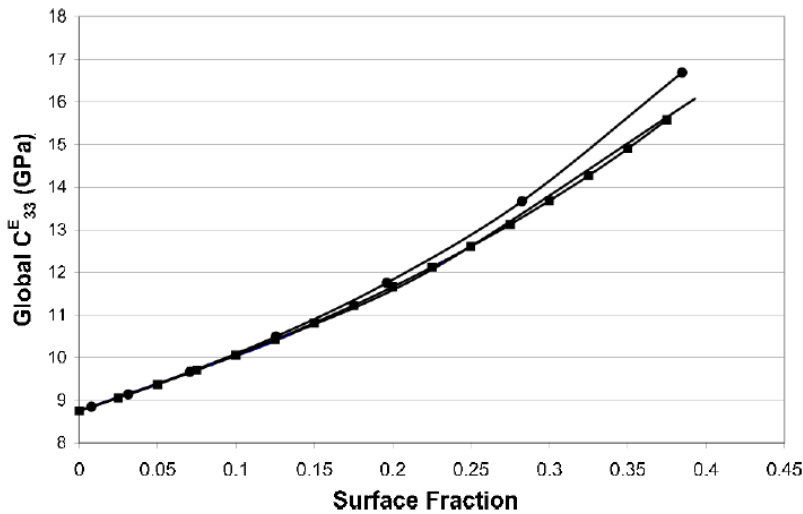


Figure 6 : Constante élastique selon Y des composites ZnO/époxy pour les différents modèles (— structure aléatoire, ● cellule unitaire et ■ Mori-Tanaka)

De même que pour les constantes diélectriques et élastiques, les calculs de la réponse piézoélectrique sont comparés figure 7 pour les différentes approches. Les résultats obtenus avec Mori-Tanaka et le modèle de cellule unitaire sont très proches et significativement plus élevés que pour la structure aléatoire. Afin de déterminer l'origine de cette faible réponse, deux

cellules unitaires supplémentaires ont été modélisés à une même concentration de 6% mais pour différents facteurs de forme (voir encart de la figure 7).

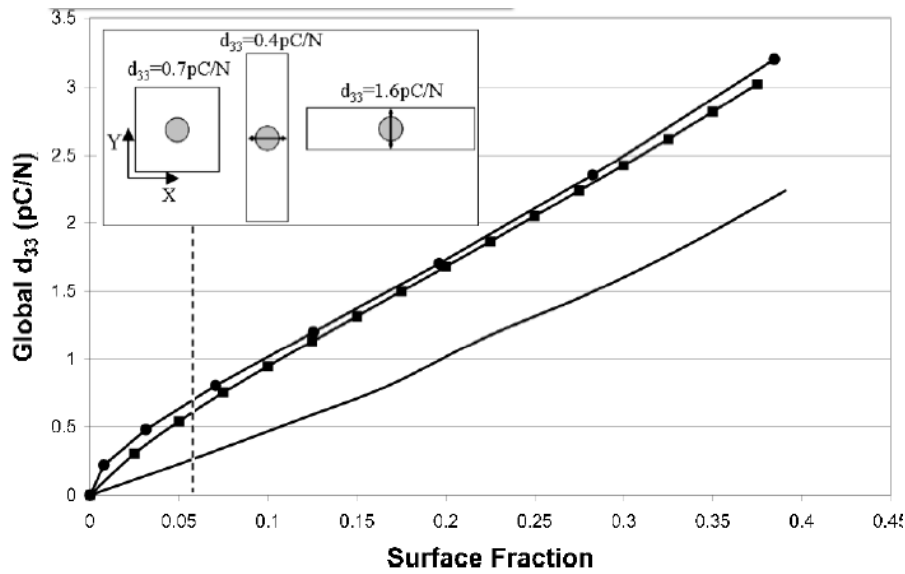


Figure 7 : Coefficient piézoélectrique d_{33} selon Y des composites ZnO/époxy pour les différents modèles (— structure aléatoire, ● cellule unitaire et ■ Mori-Tanaka). Encart : Représentation de cellules carré et rectangulaire à une concentration de 6%.

La réponse de la cellule unité rectangulaire verticale à 0,4 pC/N est environ deux fois plus faible que celle de la cellule carrée. Aucune variation significative n'est ensuite observée pour d_{33} quand les particules piézoélectriques sont artificiellement déplacées selon l'axe X. Une éventuelle interaction entre particules suivant X due au coefficient de Poisson n'a donc pas d'influence sur la réponse piézoélectrique dans la direction Y. Inversement, la réponse est fortement augmentée à 1,6 pC/N pour la maille rectangulaire horizontale pour laquelle la distance inter-particules en Y est réduite. Cette valeur peut être encore accrue en déplaçant les particules selon Y. En effet, les champs de déformations locaux induits par effet piézoélectrique autour des particules s'additionnent préférentiellement quand les particules sont alignées en Y et au fur et à mesure que la distance inter-particules diminue. Pour la structure aléatoire, l'absence de cet effet cumulatif conduit à une baisse du déplacement global de la structure (voir figure 4-b) et donc à une diminution du d_{33} effectif. Cette influence de la distribution périodique et linéaire puis de la forme des particules sur la réponse piézoélectrique du composite est aussi mise en évidence figure 10.

1.2.2 Effet d'une distribution d'orientation

L'influence de l'orientation des particules sur le coefficient d_{33} pour une structure aléatoire est schématisé figure 8. Comme prévu, ce coefficient diminue progressivement au fur et à mesure que la distribution des axes de polarisation des particules augmente.

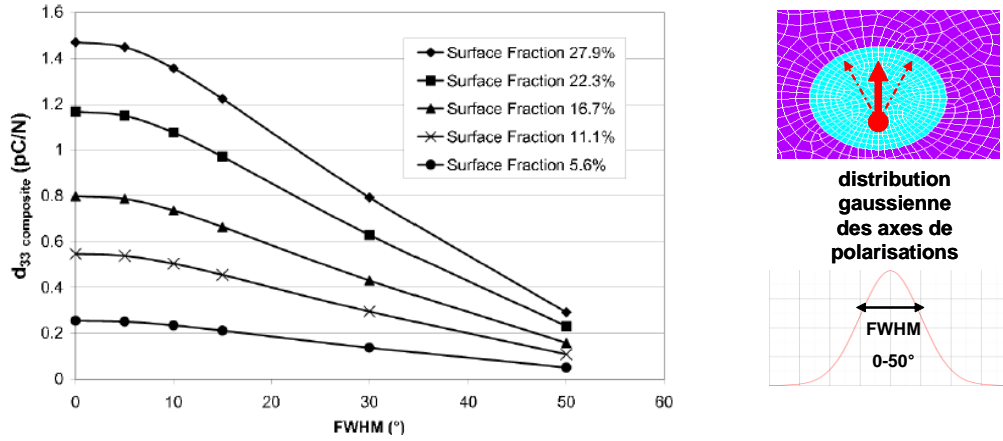


Figure 8 : Influence de la largeur à mi-hauteur de la distribution d'orientation des particules sur le coefficient piézoélectrique d_{33} des composites ZnO/époxy à différentes concentrations

Ce graphique permet d'évaluer l'efficacité du traitement de polarisation et son impact sur la réponse piézoélectrique. Par exemple, pour une largeur à mi-hauteur comprise entre 0° et 10°, la réponse est réduite de 10% mais sa baisse est beaucoup plus significative à 30° (environ 45%). On peut remarquer aussi que le taux de réduction est sensiblement le même quelle que soit la concentration de particules.

1.2.3 Optimisation de la réponse piézoélectrique en fonction des propriétés matériaux

Afin d'optimiser la performance des piézocomposites 0-3, des simulations ont été réalisées en utilisant un arrangement aléatoire et en modifiant les propriétés électromécaniques des particules. Conformément au tableau 1, nous utilisons des particules fictives dont le coefficient piézoélectrique (noté ci-après par d_{33}^*) et la permittivité diélectrique relative peuvent varier de 6 à 200 pC/N et de 4,8 à 100, respectivement. Concernant les propriétés mécaniques des matériaux piézoélectriques, leurs différences est relativement faible. Nous avons donc choisi de garder les constantes élastiques du ZnO pour chaque calcul. La variation du coefficient piézoélectrique d_{33} effectif du composite est illustré figure 9 en fonction de d_{33}^* pour six

rapports différents de permittivité diélectrique ($r = \kappa_{\text{particules}} / \kappa_{\text{époxy}}$). Pour une concentration en particules arbitrairement choisie à 15% et une largeur de la distribution d'orientation à 0° , chaque courbe présente un maximum dépendant de r .

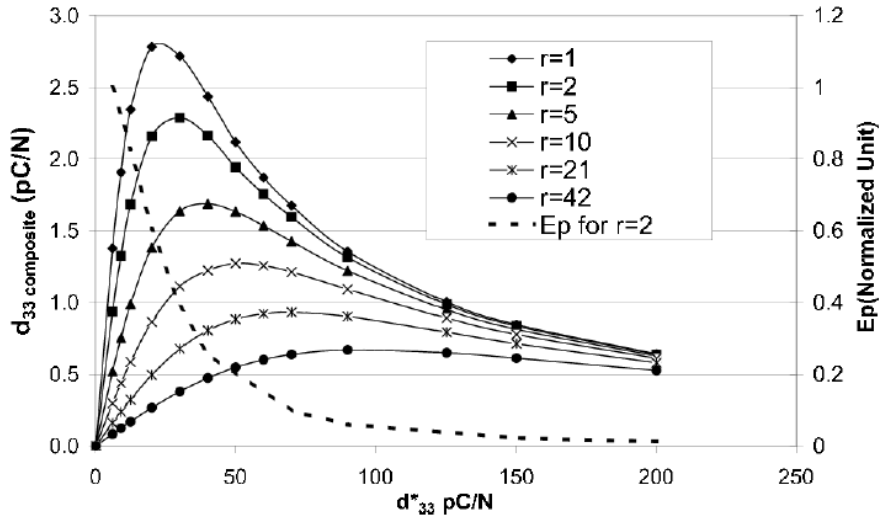


Figure 9 : Influence du coefficient piézoélectrique d_{33}^* sur la réponse d'un composite à base d'époxy pour une concentration de particules à 15% et différents rapports r . E_p est décrit dans le texte.

Ce maximum est d'autant plus prononcé que la valeur de r est faible. Les performances d'un piézocomposite 0-3 ne dépendent donc pas seulement des propriétés piézoélectriques des particules mais aussi des permittivités diélectriques des différents matériaux.

Le champ électrique E_p calculé, interne aux particules, est également représenté figure 9 pour $r = 2$. Ce champ décroît très rapidement en fonction de d_{33}^* . Notre hypothèse pour expliquer un tel comportement est la suivante. Dans le cas de composites 0-3, le champ électrique à l'intérieur des particules ne dépend pas seulement de la différence de permittivité relative entre les différents constituants. Les particules sont en effet soumises à des déformations dues à l'effet piézoélectrique inverse (voir figure 4-b). Ces déformations génèrent des contraintes et, par suite de l'effet piézoélectrique direct, des charges liées à la surface des particules. Ces charges induites écrantent le champ appliqué de telle sorte que E_p diminue rapidement pour une augmentation de d_{33}^* . Le coefficient effectif du piézocomposite résulte donc d'une compétition entre l'augmentation de d_{33}^* et la diminution de E_p ce qui conduit à une valeur optimale de la réponse piézoélectrique du composite. Il est à noter que cet écrantage n'existe

pas dans les composites 1-3 puisque le champ interne E_p est fixé par la quantité de charges libres portées par les électrodes conductrices. Ce champ reste donc constant quelle que soit la valeur de d_{33}^* .

Une comparaison des réponses piézoélectriques de composites 0-3 et 1-3 est d'ailleurs illustrée figure 10 pour différents arrangements de particules sphériques et différentes formes de particules pour une fraction surfacique fixée à 15% dans chaque cas.

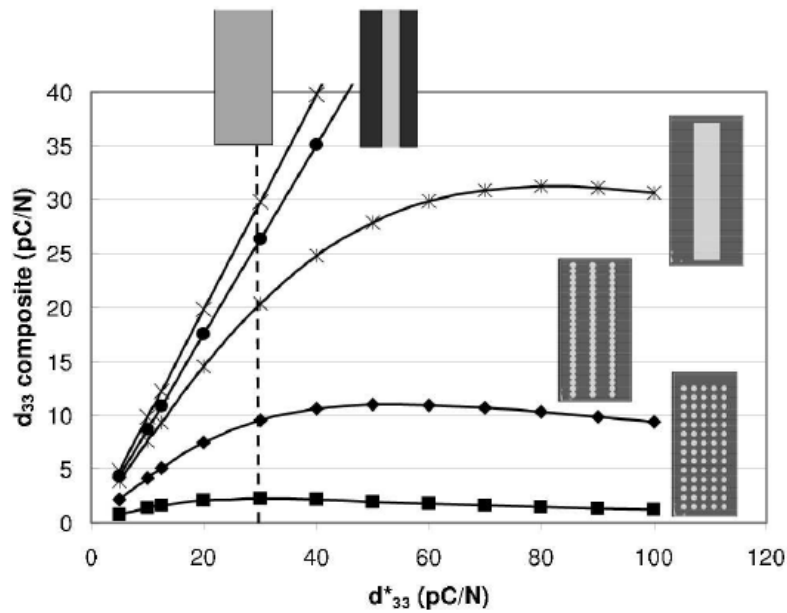


Figure 10: Comparaison de la réponse piézoélectrique de composites époxy de structures différentes pour une concentration de particules à 15%. Les différents matériaux sont schématisés en gris clair pour la phase piézoélectrique et gris foncé pour la matrice.

Le rapport r a été fixé à 5 dans ce cas et l'optimum de la réponse du composite 0-3 a été trouvée pour une valeur de d_{33}^* d'environ 30 pC/N pour des particules sphériques (voir la ligne pointillée). La réponse du matériau massif correspondant, c'est-à-dire pour un coefficient d_{33}^* variable, est également représentée en tant que référence pour laquelle les mêmes conditions aux limites ont été appliquées.

Notre objectif ici est de comparer et de quantifier la réponse de structures composites optimisées en termes d'arrangements de particules et de propriétés des matériaux. La réponse du composite 1-3 de fraction surfacique 15% atteint 88% de celle du massif en accord avec le modèle parallèle de Newham [240]. A concentration égale, la réponse du composite 0-3 (pour

un arrangement aléatoire ou périodique) est évidemment inférieure à environ 8,8% de celle du massif (toujours sur la ligne pointillée). De manière très intéressante, la gamme de valeurs intermédiaires entre celles des composites 0-3 et 1-3 peut être atteinte avec des arrangements particuliers. Ainsi, pour une hypothétique répartition linéaire de particules selon Y (la distance entre particules correspond à 37% du rayon), la réponse est augmentée à 33% tandis que l'alignement de bâtonnets ou tiges piézoélectriques (leur longueur est fixée à 95% de b , la hauteur d'un RVE) tend à donner la même réponse que le composite 1-3. On peut remarquer que, pour ce dernier cas, le comportement piézoélectrique montre également un optimum pour une valeur de d_{33}^* d'environ 80 pC/N. Ainsi, comme déjà suggéré auparavant, la réponse piézoélectrique de composites 0-3 peut être fortement augmentée dans la direction où la distance inter-particules serait réduite. Une addition cumulative de la distribution des déformations autour des particules permet donc d'obtenir des réponses piézoélectriques élevées pour des distributions linéaires de particules sphériques ou bien sûr des structures unidimensionnelles telles que celles des nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$.

Pour conclure sur ces interaction/compensations entre propriétés diélectriques et piézoélectriques des particules, le coefficient piézoélectrique effectif d'un composite 0-3 est tracé figure 11 en fonction de la concentration en particules pour trois différentes associations époxy/particules. Comme on peut le voir, la réponse piézoélectrique la plus élevée n'est pas obtenue avec le PZT, pourtant le matériau présentant de loin les plus forts coefficients piézoélectriques, en raison de sa forte permittivité diélectrique relative (voir tableau 1). Par contre, on constate que les matériaux piézoélectriques sans plomb tels que LiNbO_3 et les iodates métalliques sont une alternative compétitive car la réponse des composites correspondants est très similaire à celle de la matrice à base de PZT. Pour finir, le meilleur candidat, en termes d'optimisation des performances piézoélectriques des composites 0-3, est le ZnO car il présente le meilleur compromis entre son coefficient piézoélectrique d_{33} assez moyen et sa permittivité diélectrique relativement faible.

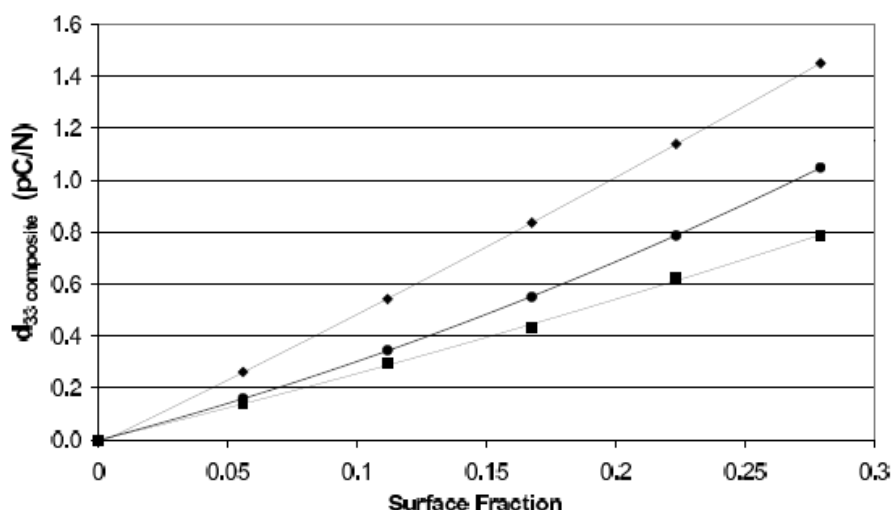


Figure 11 : Performance piézoélectrique de trois composites à base d'époxy (♦ époxy/ZnO, ■ époxy/LiNbO₃, ● époxy/PZT)

Conclusions

Comme on pouvait s'y attendre, l'ajout de nanoparticules inorganiques cristallines dans une matrice polymère augmente bien les propriétés diélectriques et mécaniques. Dans la gamme de concentration étudiée, les modélisations diélectriques sont en accord avec, par exemple, le modèle de Maxwell-Garnett basé sur l'absence d'interactions entre particules. Cependant, on a aussi pu remarquer que, du fait de leur dispersion aléatoire, il est possible d'avoir des NPs très proches avec pour conséquence des hausses locales du champ électrique (jusque cinq fois supérieur au champ macroscopique appliqué) pouvant créer des zones de claquage internes et des amorces de ruptures lors du traitement de polarisation.

D'un point de vue pratique, ces simulations montrent aussi que si l'on vise les propriétés piézoélectriques du quartz (soit un d_{33} de l'ordre du pC/N), il faut un minimum de 4 à 8 % en volume de nanocristaux dans la matrice, soit 17% à 33% environ en poids. Cela suppose des grandes quantités d'eau peu compatibles avec la synthèse en microémulsions développée au chapitre 3. Par contre, dans le cas de nanoaiguilles, si l'on oriente celles-ci perpendiculairement ou pourquoi pas parallèlement au film, on gagne, d'après la figure 6, environ un ordre de grandeur sur la réponse piézoélectrique du film nanocomposite. Le coefficient piézoélectrique effectif d_{33} étant proportionnel à la concentration en particules (voir figure 11), l'obtention de nano-aiguilles cristallisées d'iodate de fer dans le système ternaire eau /MMA /Marlophen, détaillée au prochain paragraphe, permet d'envisager une réponse piézoélectrique d'un point de vue expérimental.

2 Synthèse de nanocristaux en microémulsions à base de MMA

Pour préparer des micelles inverses à base de monomères, il est important de former des microémulsions à savoir des solutions stables et transparentes [10], avec des quantités de réactifs assez importantes pour pouvoir optimiser et/ou apporter de nouvelles propriétés à la matrice polymère comme on a pu le voir au paragraphe précédent. Nous avons donc réalisé des tests de stabilité d'abord avec l'AOT puis avec le Marlophen NP12.

2.1 Stabilité des systèmes ternaires à base de MMA

2.1.1 Avec l'AOT

L'étude de stabilité du système ternaire MMA/AOT/eau a déjà été étudiée par l'équipe de Pr. Kaskel [10]. En se basant sur leurs travaux, nous avons testé l'effet de sels sur la stabilité de la microémulsion à base de MMA/AOT, pour cela, nous avons fixé la concentration de l'AOT à 0,5 M puis fait varier la concentration de l'acide iodique de 6 M à 0,5M (respectivement de 2 M à 0,17 M pour le nitrate de fer). Le tableau 3 regroupe les résultats obtenus.

Echantillons	W	[H(IO ₃) ⁻]	Stabilité de la ME1*	[Fe(NO ₃) ₃]	Stabilité de la ME2**	Stabilités de la ME3***
A1	10	6	2 phases	2	2 phases	2 phases
A2	40	6	2 phases	2	2 phases	2 phases
B1	10	3	2 phases	1	2 phases	2 phases
B2	40	3	2 phases	1	2 phases	2 phases
C1	10	1	2 phases	0,33	1 phase	2 phases
C2	40	1	2 phases	0,33	2 phases	2 phases
D1	10	0,3	1 phase	0,1	1 phase	1 phase
D2	40	0,3	2 phases	0,1	2 phases	2 phases

Tableau 3: Données expérimentales sur la stabilité des ME en fonction de la concentration des réactifs et du rapport W pour une quantité d'AOT fixée à 0,5M et en prenant le méthyl méthacrylate comme phase organique.* Aspect de la ME de IO₃⁻, ** de la ME de Fe³⁺ et *** du mélange après 2 heures d'agitation à température ambiante.

Comme on le voit dans le tableau 3, le système ternaire à base de MMA/AOT ne permet pas de solubiliser de grandes quantités d'eau et de réactifs. Pour pouvoir former des microémulsions stables, il faut donc travailler avec des faibles concentrations ce qui entraîne un temps de cristallisation de Fe(IO₃)₃ assez long même sous chauffage (au moins 60h pour [IO₃⁻]=0,3M, à

65°C), ce qui conduit généralement à la formation d'un bloc polymère avant même la cristallisation de l'iodate de fer à l'intérieur des micelles. Nous avons donc remplacé l'AOT pour la suite de l'étude par un tensioactif non-ionique : le Marlophen NP12.

2.1.2 Avec le Marlophen NP12

Ce tensioactif n'a pas de contre-ion pouvant inhiber la cristallisation de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$. Pour utiliser le Marlophen NP12, nous avons d'abord étudié le diagramme de phase du système ternaire : méthyl méthacrylate/ eau/ Marlophen NP12 (Fig. 12). La stabilité des microémulsions, caractérisée par sa transparence, a été vérifiée à l'œil après agitation à température ambiante.

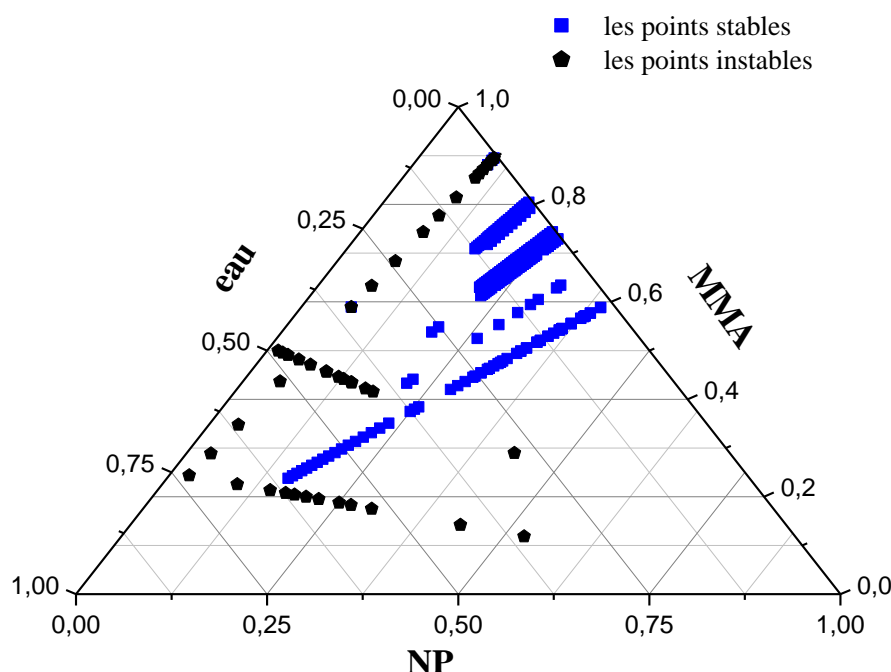


Figure 12 : Une partie de diagramme de phase de méthacrylate de méthyle, l'eau et NP12 réalisée à 23°C sous pression atmosphérique

Nous avons constaté qu'à la limite de zone de stabilité, les solutions deviennent d'abord troubles avant la séparation des phases. Nous avons remarqué aussi que la formation des microémulsions à base de tensioactifs NP12 est très sensible à la température, c'est pourquoi

nous avons choisi de travailler par la suite à température ambiante pour préparer les nanocristaux d'iodate de fer.

Une fois déterminée la zone d'existence des microémulsions du diagramme de phase ternaire avec l'eau, nous avons testé la stabilité de ce système ternaire avec dans l'eau chacun des deux réactifs nécessaires à la synthèse des nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, le nitrate de fer et l'acide iodique. Nous avons fait varier la concentration des réactifs de 6 M à 1M afin de déterminer, pour une composition donnée de la microémulsion, la concentration maximale en réactifs compatible avec la transparence des solutions.

Nous avons choisi de travailler par la suite avec une concentration de 3M pour l'acide iodique et 1M pour nitrate de fer. Ces concentrations permettent en effet d'avoir des solutions stables et transparentes à base de MMA/NP12 et solutions aqueuses de nitrate de fer ou d'acide iodique. Il est à noter que la concentration en réactifs est assez importante et supérieure avec le NP12 qu'avec l'AOT. Nous avons testé ainsi, à partir de trois compositions différentes de MMA/NP12, la stabilité des microémulsions formées par les réactifs (tableau 4). Les points stables sont représentés sur le diagramme de phase de la figure 13.

Séries	MMA %*	NP12 %*	MMA %**	NP12 %**
Série A	80	20	82,05	17,95
Série B	75	25	77,42	22,58
Série C	60	40	63,16	36,84

Tableau 4: Composition initiale de mélange MMA/NP 12 utilisés. * Pourcentage massique, ** pourcentage volumique

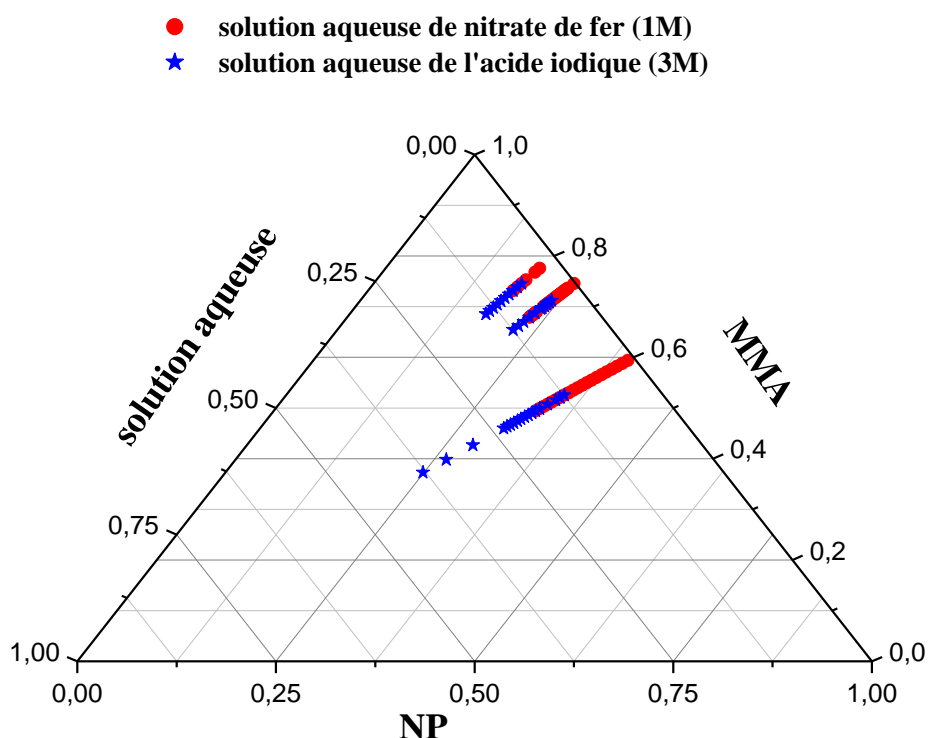


Figure 13 : Une partie du diagramme de phase (zone stable) du système ternaire méthacrylate de méthyle / NP12/ solution aqueuse de réactifs réalisé à 23°C sous pression atmosphérique.

A partir de ces résultats, nous avons choisi deux compositions différentes pour préparer des nanocristaux d'iodate de fer puis les nanocomposites dans des microémulsions à base de MMA/ NP12. Ces compositions sont données dans le tableau suivant (Tableau 5):

Séries	MMA %	NP12 %	Solution aqueuse (avec ou sans réactifs) %
Série 1	49,88	33,25	16,87
Série 2	74,56	18,64	6,8

Tableau 5: Composition du système ternaire MMA/ NP 12/ solution aqueuse de réactifs présentés en pourcentage massique

Lorsque les solutions micellaires d'acide iodique (3 M) et de nitrate de fer (1M) sont mélangées, on remarque la formation d'une solution « laiteuse ». L'ajout de 9,84% et de

Elaboration de nanocomposites polymères

3,48%, respectivement pour la série 1 et la série 2, en volume d'une solution aqueuse d'acide iodique (3M) permet de rendre la stabilité et la transparence au mélange (Fig. 14).

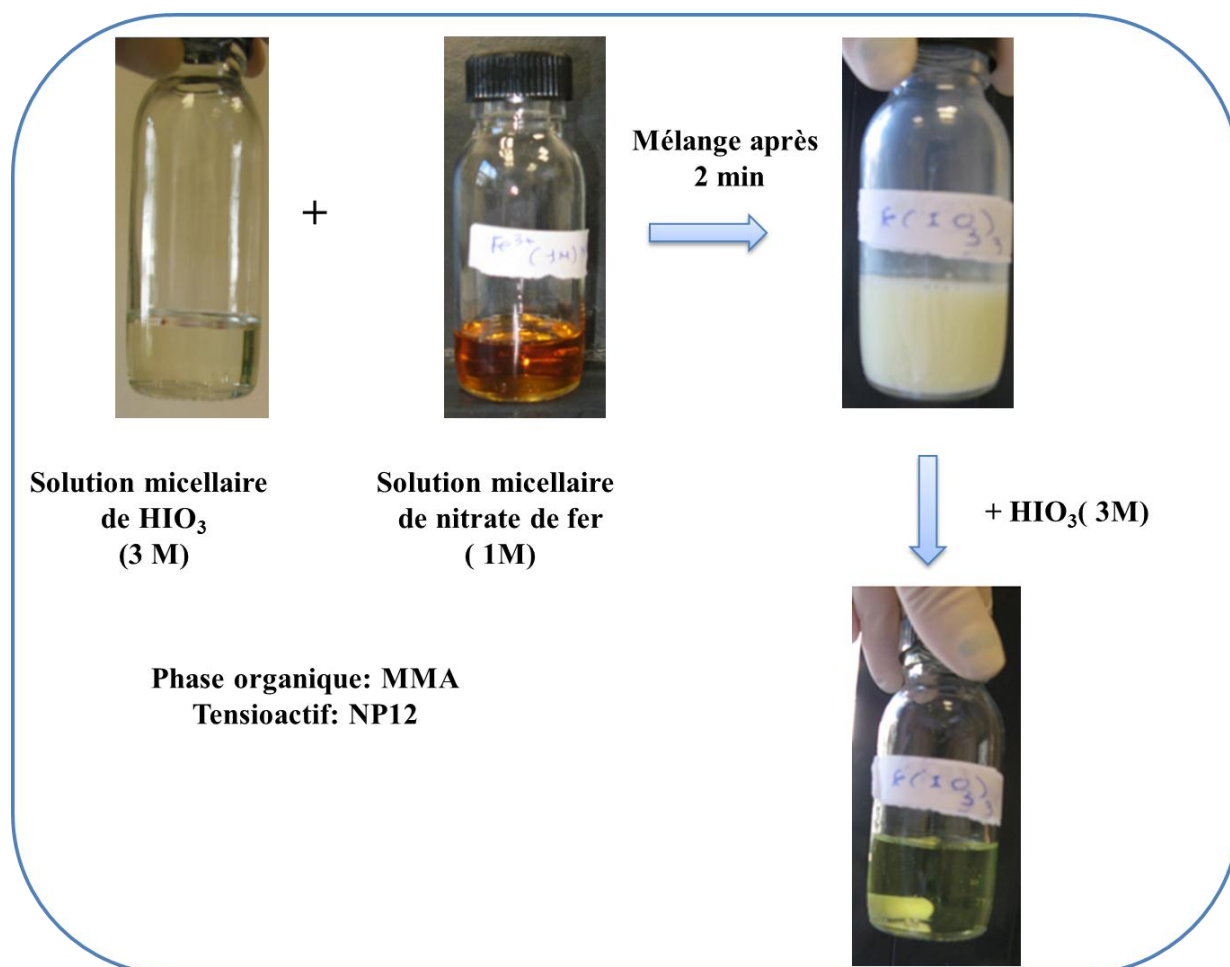


Figure 14 : Préparation des nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ dans des microémulsions inverses à base de MMA/ NP12 (série 1- tableau 5)

Les particules d'iodate de fer au début de la réaction sont amorphes (le signal HRS mesuré est nul), donc faciles à dissoudre avec l'acide notamment l'acide iodique, ce qui permet d'avoir la ré-nucléation dans le cœur des micelles et de contrôler ainsi la taille et la forme des particules. Les mesures de la taille des solutions micellaires (série 1- tableau 5, $[\text{IO}_3^-]=3\text{M}$ et $[\text{Fe}^{3+}]=1\text{M}$) par DLS montrent une distribution bimodale avec une population vers 5-6 nm et une deuxième population entre 50 et 140 nm (Fig. 15).

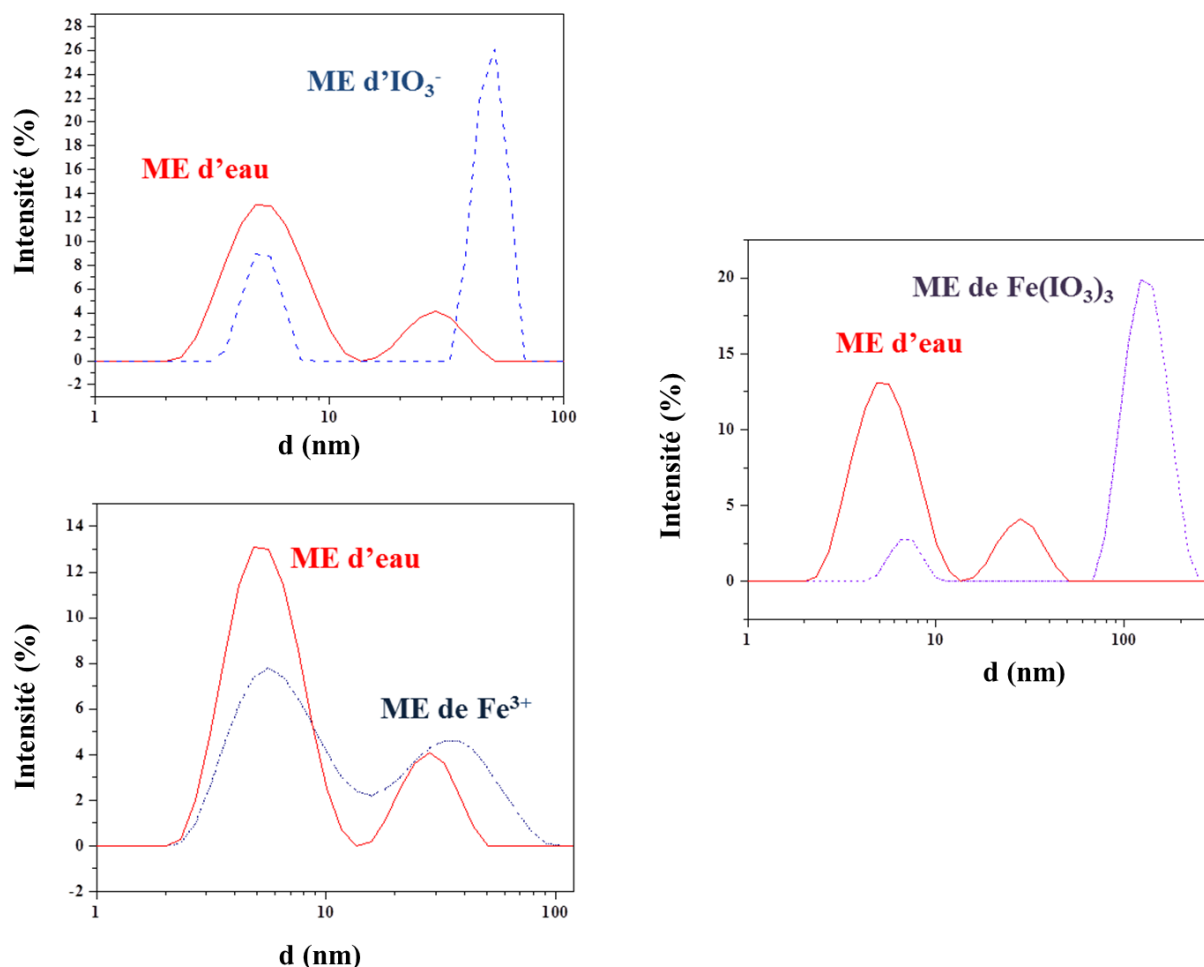
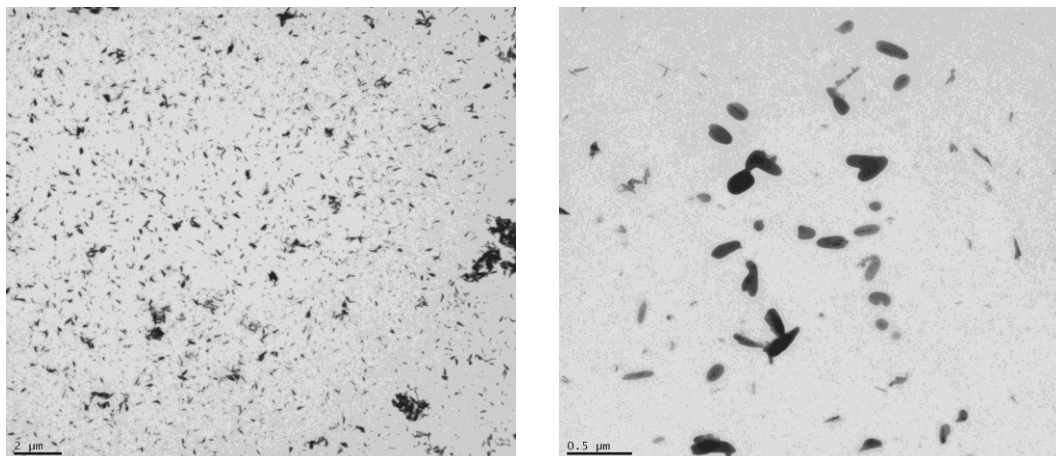


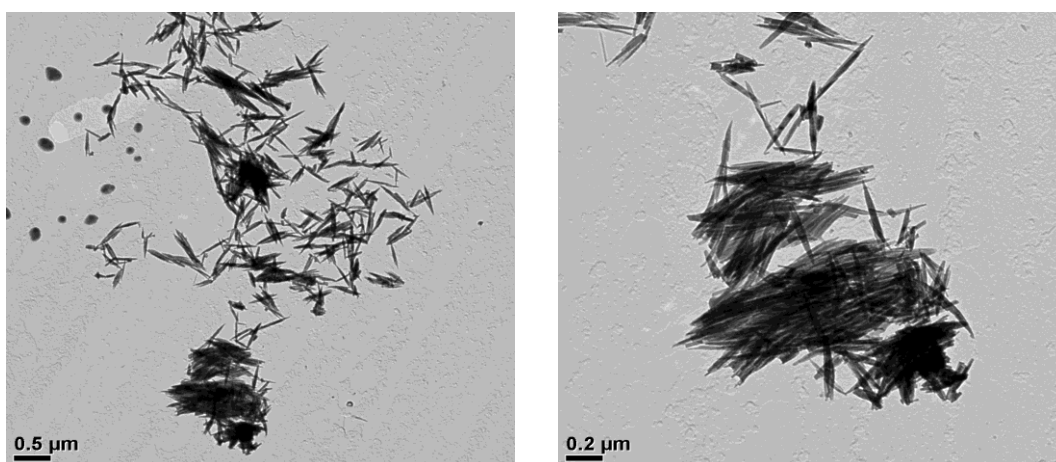
Figure 15: Mesures DLS de l'évolution de la taille des microémulsions de la figure 14 (série 1- tableau 5)

La croissance et la cristallisation de l'iodate de fer dans des systèmes micellaire à base de MMA/NP12 suivent le même mécanisme que celui observé avec l'AOT dans le chapitre 3 (Fig. 16). L'avantage de l'utilisation du méthyl méthacrylate comme phase organique est qu'il permet de maintenir disperser les particules d'iodate de fer dans le monomère (Fig. 16-a).

Les spectres de diffraction de rayons X des particules cristallisées de l'iodate de fer, préparé avec des microémulsions à base de MMA/NP12 ne présentent pas de décalage par rapport au spectre de l'iodate de fer préparé par co-précipitation des sels dans l'eau comme on a pu le voir avec les synthèses à base de l'AOT dans le chapitre 3 (Fig. 17). Cela est dû probablement au fait que le Marlophen NP12 est un tensioactif non-ionique qui ne possède pas un contre ion.



A (série 1 - tableau 5, [IO₃⁻]=3M), après 12 h à température ambiante



B (série 2 - tableau 5, [IO₃⁻]=3M), après 48 h à température ambiante

Figure 16 : Images TEM de particules de Fe (IO₃)₃ préparées par micelles inverses à base de MMA / NP12 : A) particules encore en suspension dans la solution, B) particules déjà décantées.

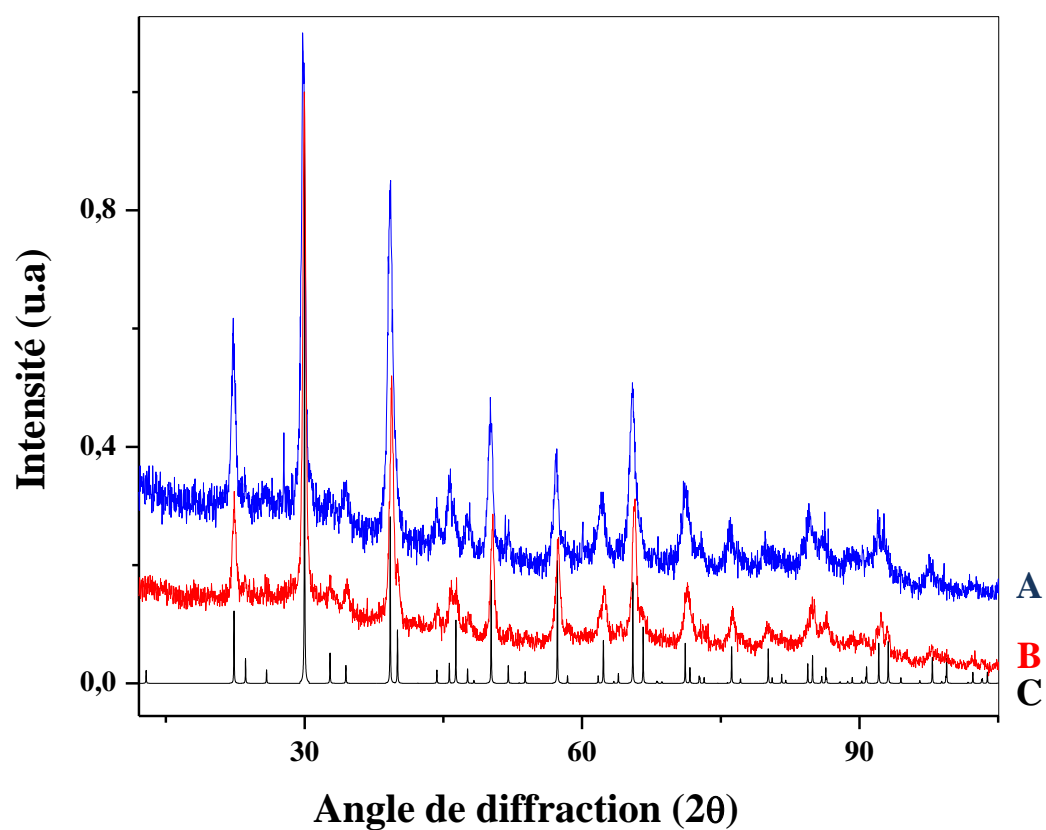


Figure 17 : Spectres de diffraction des rayons X correspondant aux points A et B de la figure 15, C) calculé [111].

3 Préparation et orientation des films nanocomposites à matrice PMMA/ PTMPTA

3.1 Préparation des échantillons

Les films nanocomposites ont été élaborés selon le protocole présenté sur la figure 1. Nous avons d'abord préparé deux séries de solutions micellaires contenant de l'iodate de fer en suivant le même mode opératoire qu'au paragraphe précédent. Les données expérimentales ont été regroupées dans le tableau 6. Le suivi de la cristallisation de ses solutions a été réalisé par diffusion hyper-Rayleigh (Fig. 18).

Séries	% MMA	% NP12	% Solution aqueuse (avec ou sans réactifs)	[IO ₃ ⁻] Mol/l	[Fe ³⁺] Mol/l
Série 1	49,88	33,25	16,87	3	1
				2,1	0,7
				1,2	0,4
Série 2	74,56	18,64	6,8	3	1
				2,1	0,7
				1,2	0,4

Tableau 6 : Compositions des systèmes ternaires MMA/ NP 12/ solution aqueuse de réactifs réalisés, présentées en pourcentage massique

De chaque solution, nous avons prélevé un certain volume, puis rajouté 30,6 % de TMPTA comme réticulant et 3,4% d'Irgacure® 819 comme photoinitiateur. Les pourcentages sont des pourcentages massiques et ont été calculés par rapport à la masse totale de monomère MMA présent dans les solutions micellaires. Le tableau 7 illustre le pourcentage théorique de chaque composant présent dans chaque solution.

Nous avons déposés les solutions préparées sur des lames de verres pour les caractérisations optiques et sur des wafers de silicium recouverts préalablement par une couche fine d'or pour les caractérisations piézoélectriques et mécaniques. Les dépôts ont été réalisés par spin-coating et par un filmographe d'épaisseur de 1 mm. Les paramètres de dépôts par spin-coating sont représentés dans le tableau 8.

Séries	[Fe ³⁺]	MMA %	NP12 %	Irgacure %	TMPTA %	Eau %	Fe(IO ₃) ₃ %
Série 1	1 M	33,45	23,63	1,83	16,44	19,18	3,48
	0,7 M	35,82	23,88	1,85	16,61	19,39	2,46
	0,4 M	36,2	24,13	1,87	16,78	19,6	1,42
Série 2	1 M	41,78	27,85	2,16	19,37	7,42	1,44
	0,7 M	42	27,97	2,16	19,45	7,45	1,01
	0,4 M	42,1	28,01	2,17	19,54	7,48	0,56

Tableau 7 : Pourcentage massique de chaque composant des solutions micellaires décrites tableau 6

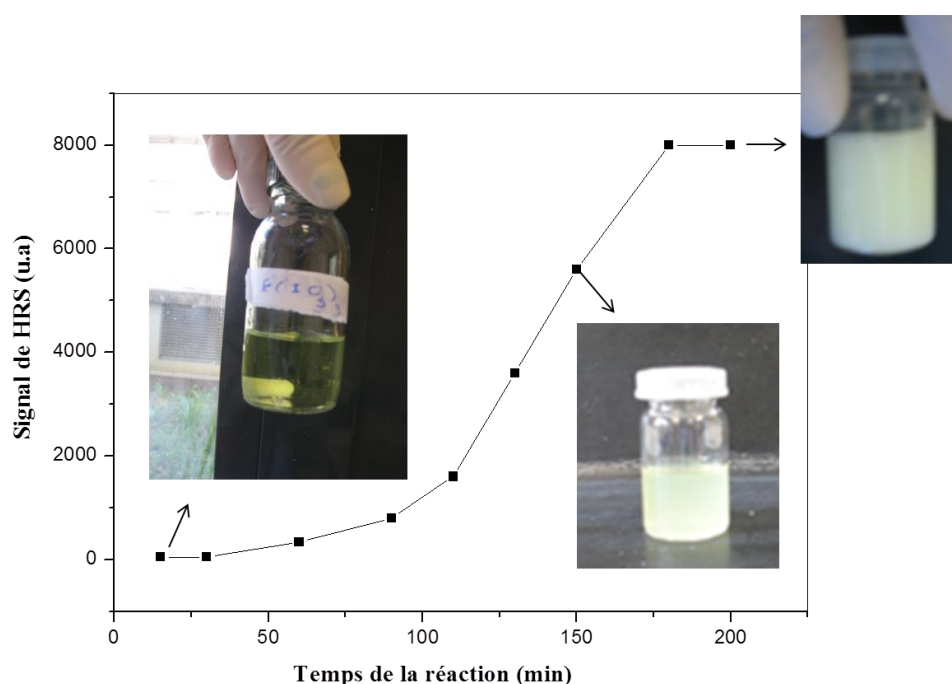


Figure 18 : Suivi in situ de la cristallisation par HRS de nanoparticules d'iodate de fer préparées à partir de 49,88 % de MMA, 33,25 % de NP12 et 16,87 % de la solution aqueuse pour [IO₃⁻]=3M et [Fe³⁺]=1M à température ambiante (voir tableau 6). Chaque point de ce graphe correspond à un prélèvement de 4 ml d'une solution mère de 40ml.

Cycles	Vitesse de rotation (tr/min)	Accélération (tr/min/s)	Temps
1	500	1000	10
2	1000	1000	50

Tableau 8 : Paramètres de dépôts par spin-coating

Elaboration de nanocomposites polymères

Nous avons utilisé une lampe UV pour polymériser les films préparés. Nous avons fixé la durée de l'exposition à l'UV à 40 min. La présence de tensioactifs, de particules ainsi que l'agréation de celle-ci affectent le temps de polymérisation. En effet, la présence des agrégats rend la polymérisation des films difficile, elle dégrade aussi de façon significative la qualité du film polymère telle que la transparence (Fig. 19). Plus le pourcentage des agrégats augmente, plus les films préparés sont jaunâtres et opaques (Fig. 19). L'adhésion du film peut être aussi affectée par la présence des agrégats (Fig. 20).

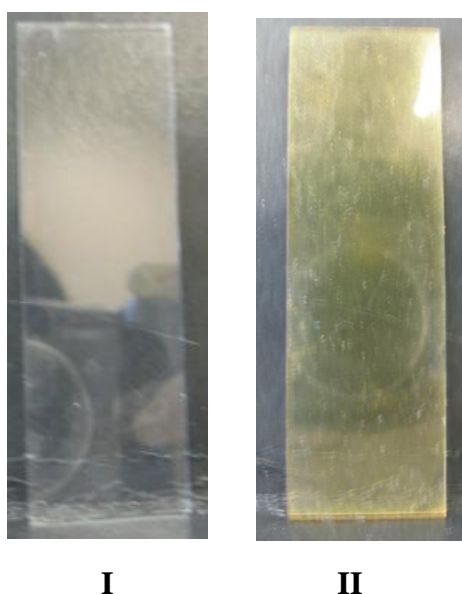


Figure 19 : Photographies des films nanocomposites déposés par spin coating sur des lames de verres à partir d'une: I) solution légèrement trouble, II) solution laiteuse.

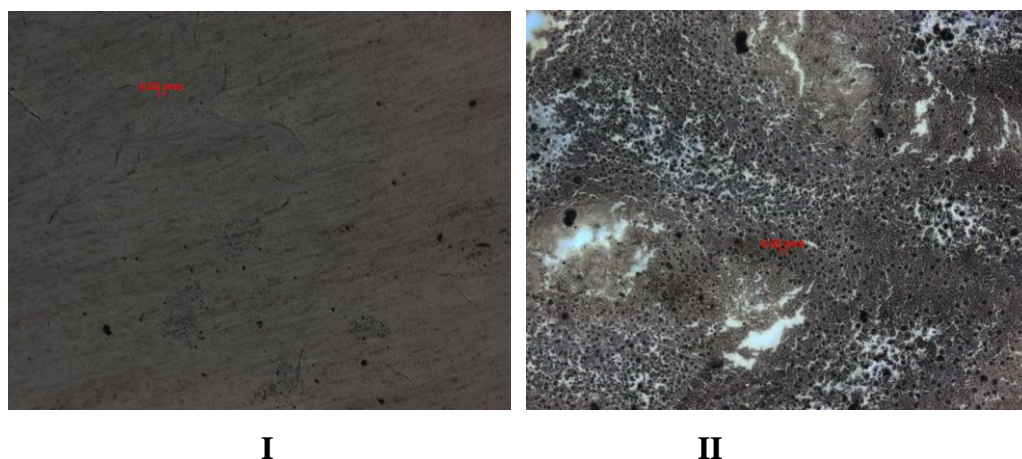


Figure 20 : Image par microscopie en optique en fond noir des films nanocomposites déposés par spin coating sur des wafers de silicium à partir d'une: I) solution légèrement trouble, II) solution laiteuse.

3.2 Orientation des films nanocomposites

Afin d'augmenter les réponses piézoélectriques et optiques non linéaires des films nanocomposites, nous avons tenté d'orienter les nanoparticules d'iodate de fer présentes à l'intérieur des films par poling par décharge Corona avant l'étape de polymérisation par UV des films. La figure 21 illustre le montage expérimental utilisé.

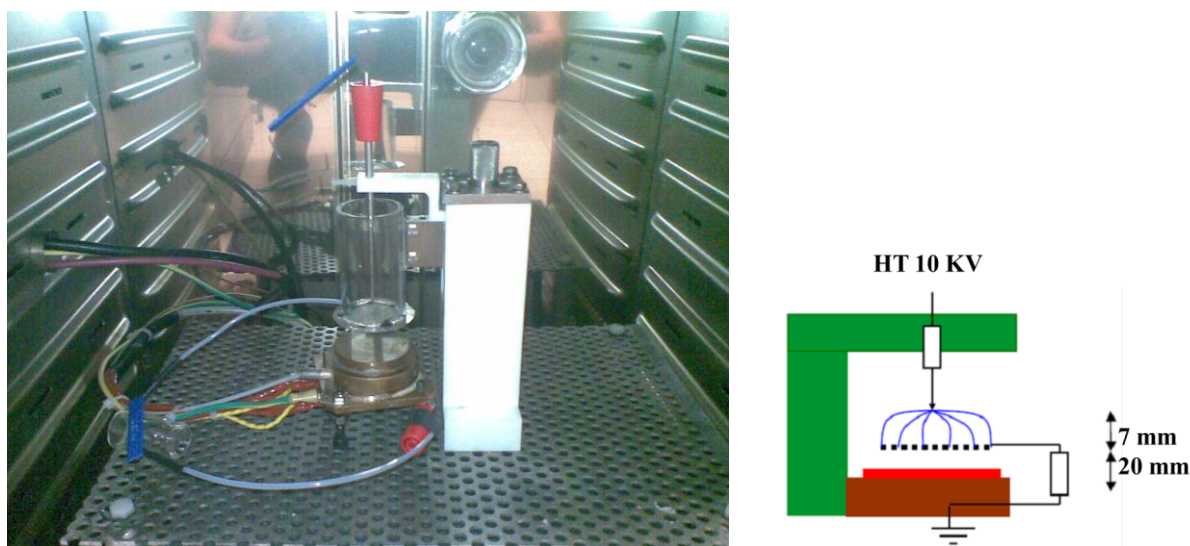


Figure 21 : Dispositif de poling par décharge Corona

Nous avons ainsi appliqué une forte tension (de l'ordre de 10 kV) à 75°C pendant 40 min entre une pointe et l'échantillon dont la face arrière est reliée à la masse. Les charges générées par l'ionisation de l'air vont se déposer sur la surface de l'échantillon. C'est la différence de potentiel entre la surface de l'échantillon et la masse qui va créer les lignes de champ (Fig. 21) [255].

4 Caractérisation des propriétés des films nanocomposites

4.1 Caractérisation des propriétés piézoélectriques

Les propriétés piézoélectriques des films nanocomposites, orientés et non orientés, ont été étudiées par un piézomètre SS01 Piezo-d et par un vibromètre laser SP-S 120 à L'Institut Jean Lamour (IJL) à Nancy.

4.1.1 La piézométrie

Pour mesurer le coefficient piézoélectrique d_{33} , nous avons utilisé un piézomètre SS01 Piezo-d Meter de SENSOR TECHNOLOGY LIMITED (Canada). Cet appareil est un système de mesure permettant de déterminer les constantes de charge \mathbf{d} et de tension \mathbf{g} des céramiques piézoélectriques (cf. Chap1), des polymères et des monocristaux en se basant sur l'effet piézoélectrique direct. Ce système est capable de mesurer directement les paramètres les plus importants comme le d_{33} et le g_{33} qui déterminent les performances d'un matériau piézoélectrique [256].

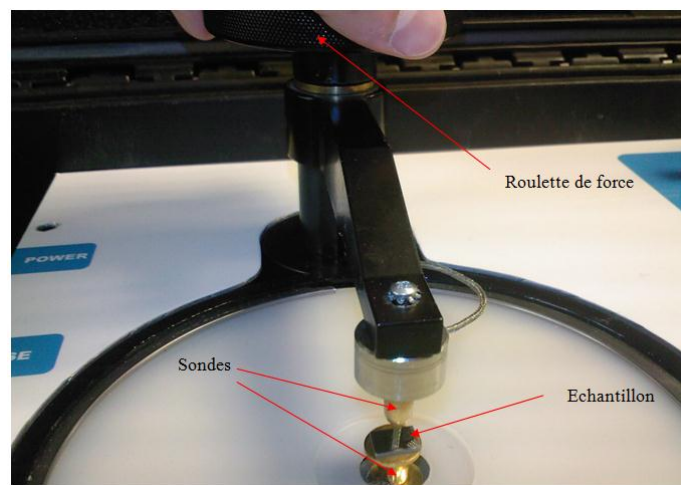


Figure 22 : Mesure du d_{33} par piézomètre SS01 Piézo-d Meter

4.1.1.1 Théorie de base de fonctionnement

Le SS01 Piézo-d Meter fonctionne sur une légère variation du principe de Berlincourt. Une force dynamique d'amplitude 1N et de valeur moyenne 2N est appliquée à la fréquence de 190 Hz pour recueillir une variation de charge induite Q aux surfaces de l'échantillon. Cette force est appliquée par les sondes mécaniques (en or) reliées à un pot vibrant, qui servent également

à tenir l'échantillon afin d'éviter le mode de flexion et d'électrodes pour la collection des charges.

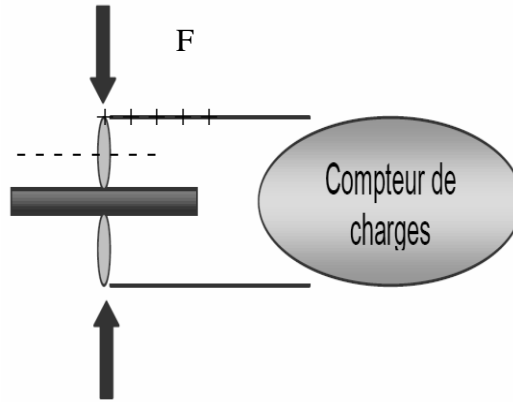


Figure 23: Principe du Berlincourt-mètre

$$d_{33} = \frac{D_3}{T_3} = \frac{Q(t)}{F(t)} = \frac{Q \cos(\omega t)}{F \cos(\omega t)} = \frac{Q}{F}$$

avec : $Q(t) = A \cdot D_3(t)$ et $F(t) = A \cdot T_3(t)$ où A est l'aire de la face de l'échantillon.

La charge électrique (périodique) générée par l'échantillon est transformée en tension par la capacité équivalente à celle du système en parallèle avec celle de l'échantillon, donc : $Q = CV$. Un capteur de force interne détecte la force et cette dernière est mesurée avec le conditionnement approprié des signaux. La tension générée par l'échantillon est mesurée par un voltmètre interne, ensuite le d_{33} est calculé comme suit :

$$d_{33} = \frac{CV}{F}$$

avec : $C = C_0 + C_{\text{échantillon}}$

F est la force appliquée et V est la tension générée par l'échantillon. C_0 est la capacité connectée en parallèle avec cet échantillon et qui a une valeur nettement supérieure à la capacité de ce dernier afin d'assurer la condition de limite pour la mesure de d_{33} (champ électrique constant). La polarité de l'échantillon piézoélectrique est donnée par la mesure.

4.1.1.2 Les mesures

Les premières mesures n'ont permis de détecter aucune réponse piézoélectrique significative de nos couches nanocomposites. La résolution annoncée du piézomètre est de ± 1 pC/N dans la gamme de 10-2000 pC/N, la précision étant limitée pour des valeurs inférieures à 10 pC/N, et surtout cette technique ne peut mesurer des coefficients inférieurs à 2 pC/N, ce qui d'après nos résultats de simulations présentés en section 1 de ce chapitre est probablement le cas des films réalisés.

4.1.2 La Vibrométrie

La réponse piézoélectrique des films nanocomposites a donc ensuite été testée par vibrométrie, à l'aide d'un vibromètre laser SP-S 120 de Polytec (IJL Nancy). Cet appareil mesure le déplacement d'une surface et la fréquence de variation de sa hauteur par comptage de franges, avec une excellente résolution de l'ordre de 0,1nm. Un rack électronique intégrant une source LASER He/Ne 632,8nm, stabilisée en fréquence, est utilisé avec une voie de mesure colinéaire au faisceau LASER. La fréquence d'échantillonnage peut varier de 1Hz et 20kHz. Ce vibromètre laser ne fournit pas directement un coefficient piézoélectrique, contrairement au piézomètre, mais il permet de détecter avec une grande sensibilité la réponse piézoélectrique d'un matériau. En pratique, après dépôt d'une électrode sur le film nanocomposite, lui-même déposé sur une électrode inférieure, on applique une tension alternative à fréquence élevée entre les électrodes de façon à faire vibrer l'échantillon (contraction périodique du film) dans le cas où il est piézoélectrique.

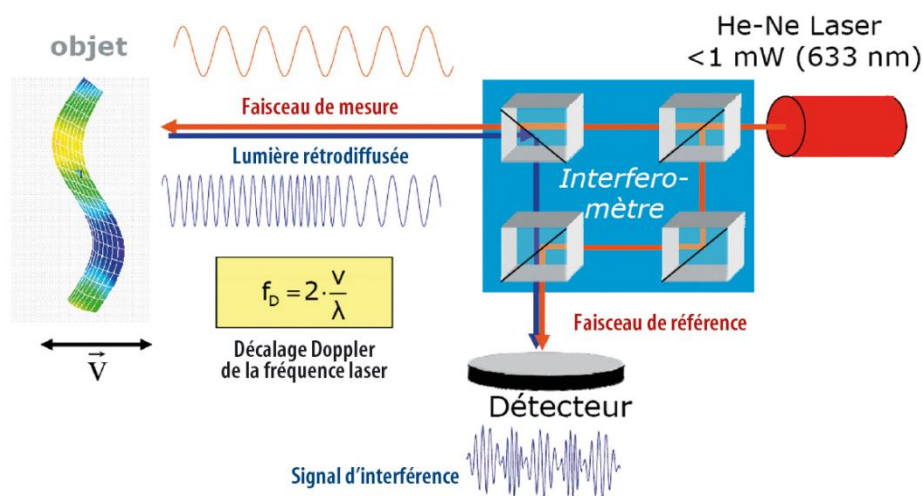


Figure 24 : Principe de la mesure par vibrométrie

4.1.2.1 Les mesures

Des mesures ont été réalisées sur plusieurs séries d'échantillons, polarisés et non polarisés. Le principe consiste donc à mesurer à la fréquence d'excitation électrique le déplacement vertical, s'il existe de la surface. Dans notre cas, on applique un signal de 100V à la fréquence arbitraire de 7323Hz (pour éviter tout harmonique du réseau électrique à 50 Hz), et on observe en balayant en fréquence une vibration éventuelle de la surface. Sur un échantillon nanocomposite à $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$ de la série 1 (19% d'eau, voir tableau 7), orienté par Corona, on observe effectivement une vibration à la fréquence du signal (7323Hz, Fig 25-a), contrairement au même échantillon non polarisé, sur lequel on observe un bruit de fond continu de quelques dizaines de nm sur toute la gamme de fréquences (Fig. 25-b).

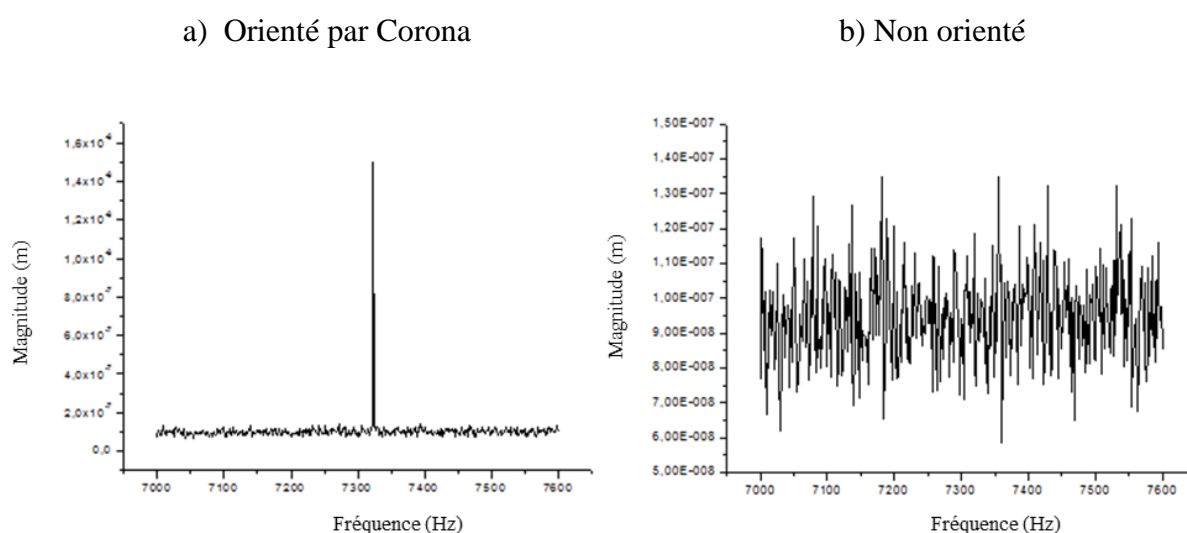


Figure 25 : réponse d'un film nanocomposite à $[\text{Fe}^{3+}] = 1\text{M}$ de la série 1 (19% d'eau, voir tableau 7)

Cette même différence très claire apparaît entre deux échantillons nanocomposites à 0,7M $[\text{Fe}^{3+}]$ de la série 2 (7% d'eau, voir tableau 7), orienté par Corona (Fig. 26-a) et non orienté. Sur ce dernier, seule une faible réponse mécanique est observée (Fig. 26-b), en accord à première vue avec une distribution aléatoire des orientations des nanocristaux piézoélectriques dans une matrice non piézoélectrique.

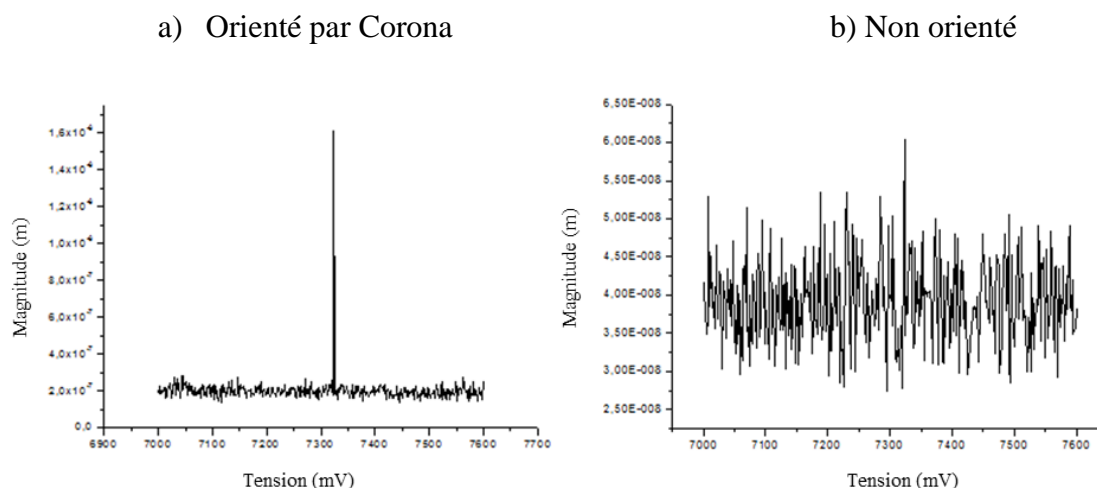


Figure 26 : réponse d'un film PMMA/NP12 avec $[Fe^{3+}] = 1M$ de la série 2 (7% d'eau, voir tableau 7)

Cependant, ces premières mesures se sont révélées sujettes à caution car nous avons montré par ailleurs qu'une réponse vibratoire pouvait aussi être obtenue sur un matériau non piézoélectrique (par exemple une lame de verre). En réalité, il existe d'autres couplages électromécaniques que piézoélectriques dont il faut connaître la contribution éventuelle sur nos nanocomposites. D'autre part dans le cas présent la mauvaise qualité de surface des films non orientés introduit probablement un artefact dans l'absence de réponse (par dégradation de la réflectivité de la surface et surtout par des court-circuits probables entre les électrodes). Il faut noter en effet que la décharge corona peut accélérer la polymérisation et permettre d'obtenir de meilleurs états de surface des films.

Sur le premier point, trois types de couplage peuvent en fait apparaître, liés soit à un effet piézoélectrique (du premier ordre, c'est-à-dire une fonction linéaire du champ électrique appliqué), soit à un effet électrostrictif, soit à un effet de pression de Maxwell, qui exprime l'attraction électrostatique entre les armatures d'un condensateur chargé. Ces deux derniers effets sont du second ordre, variant avec le carré du champ électrique [257].

Une seconde série d'expériences a donc consisté à observer la variation de la réponse en fonction de la tension appliquée. Quatre échantillons ont été sélectionnés :

- deux films polarisés (notés A et B respectivement) constitués de nanocomposites 1M $[Fe^{3+}]$, de la série 1 (19% d'eau) et de la série 2 (7% d'eau) (voir tableau 7). On attend une certaine réponse piézoélectrique due à l'orientation supposée des nanocristaux dans la matrice.
- deux films par nature non piézoélectriques, notés respectivement C et D :

PMMA avec 3,4% d'initiateur,

PMMA avec 18% de durcisseur PTMPTA.

Protocole : La tension appliquée de départ est de 100V efficace (toujours à la fréquence de 7323Hz). La tension est augmentée par pas de 20V jusqu'à 500V. On mesure l'amplitude de la vibration mécanique qui apparaît éventuellement à la fréquence du champ électrique. Les valeurs « Amplitude mécanique » en fonction de la « tension appliquée » sont données dans le tableau ci-après.

	19%, 1M	7%,1M	PMMA+PTMBTA	PMMA/3,4%
Tension(mV x2000)	Amplitude(μm)	Amplitude(μm)	Amplitude(μm)	Amplitude(μm)
50	0,612	0,390	1,790	1,150
60	0,550	0,430	1,030	1,260
70	0,590	0,590	2,400	1,220
80	0,600	0,730	2,600	1,330
90	0,650	0,990	2,860	1,335
100	0,690	1,355	2,430	1,095
110	0,707	1,570	2,190	0,920
120	0,740	1,680	2,270	0,890
130	0,750	1,875	2,200	0,816
140	0,800	2,010	2,150	0,822
150	0,810	2,120	2,080	1,070
160	0,840	2,390	2,020	1,068
170	0,825	2,620	2,090	2,480
180	0,860	2,710	2,080	2,370
190	0,870	2,810	2,070	2,155
200	0,850	2,960	1,960	2,120
210	0,880	3,170	1,940	2,050
220	0,890	3,015	1,790	1,800
230	0,910	2,500	1,570	1,590
240	0,875	2,300	1,120	1,190
250	0,910	2,555	1,060	1,140

Tableau 10 : Variation de l'amplitude de vibration mécanique en fonction de la tension appliquée

Si la valeur absolue de l'amplitude n'apparaît guère significative car elle semble dépendre du mode de fixation et de la force de plaquage de l'échantillon sur son support, par contre sa variation relative apporte des indications intéressantes. Ainsi, les deux échantillons supposés piézoélectriques présentent une variation d'amplitude quasi-linéaire sur la majeure partie de la gamme de variation de la tension appliquée (Fig. 27).

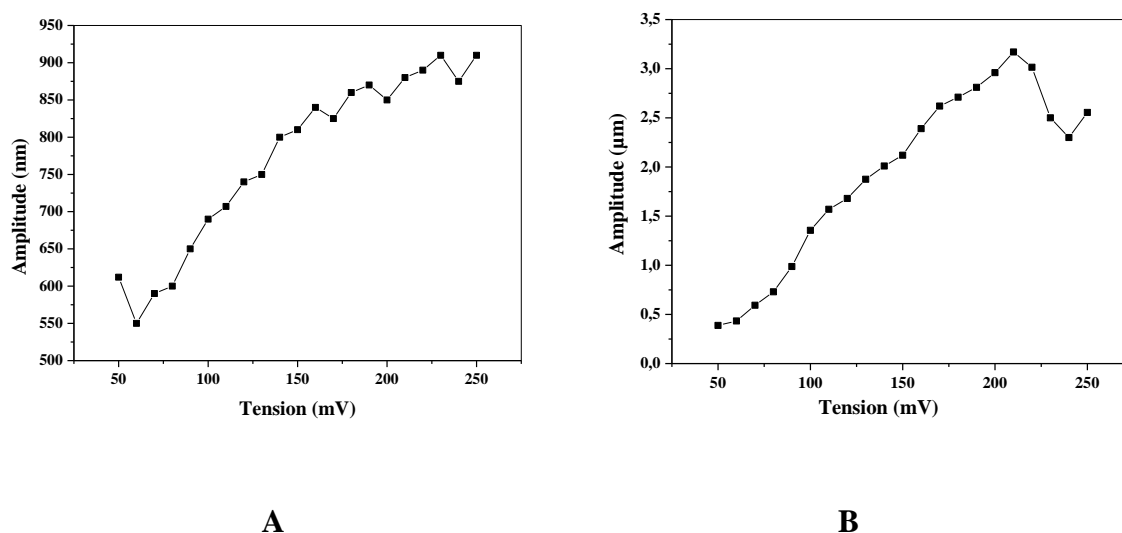


Figure 27: Amplitude de vibration des échantillons A et B, en fonction de la tension appliquée

Au contraire, sur les échantillons « blanc » du point de vue de la réponse piézoélectrique (en fait des échantillons purement diélectrique) les valeurs d'amplitude peuvent être très fortes mais sont très aléatoires, suggérant des effets de charge et de décharge quelque peu sporadiques de la surface (Fig. 28).

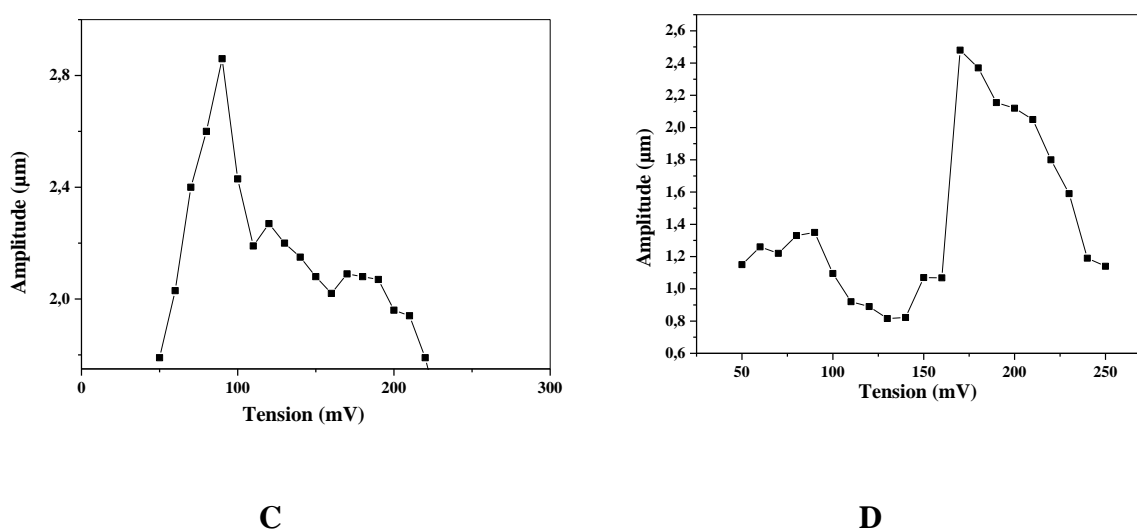


Figure 28: Amplitude de vibration des échantillons C et D, en fonction de la tension appliquée

Pour lever l'incertitude sur un effet de la qualité des échantillons ou des constituants des films, deux expériences complémentaires ont été réalisées :

- ➔ d'une part sur une plaque de plexiglas© (PMMA),
- ➔ d'autre part sur une plaque de monocristal piézoélectrique de niobate de lithium.

Dans ces expériences, la face inférieure des échantillons a été reliée à la masse et le potentiel amené sur la surface par une pointe, sans électrode déposée. En fait la réponse mécanique des deux plaques au champ électrique permet d'observer une vibration par vibrométrie laser à une distance de la pointe sur la surface de plusieurs mm, voire plusieurs cm. Si l'amplitude de la réponse du plexiglas augmente globalement (et logiquement) avec l'amplitude de la tension appliquée, elle est néanmoins très bruitée, avec des variations importantes (Fig. 29).

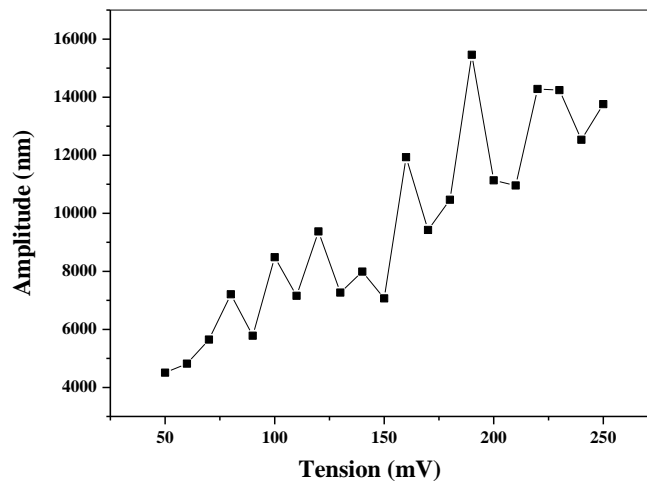


Figure 29 : Amplitude de vibration pour une plaque de plexiglas en fonction de la tension appliquée

Ces variations sont moindres que sur les échantillons précédents, probablement du fait de la taille de la plaque empêchant les décharges par les bords de l'échantillon, la pointe amenant les charges étant à plusieurs cm de tous les bords.

En revanche, sur le niobate de lithium, la variation est rigoureusement monotone et très linéaire. Les amplitudes de vibration sont aussi beaucoup plus importantes (Fig. 30).

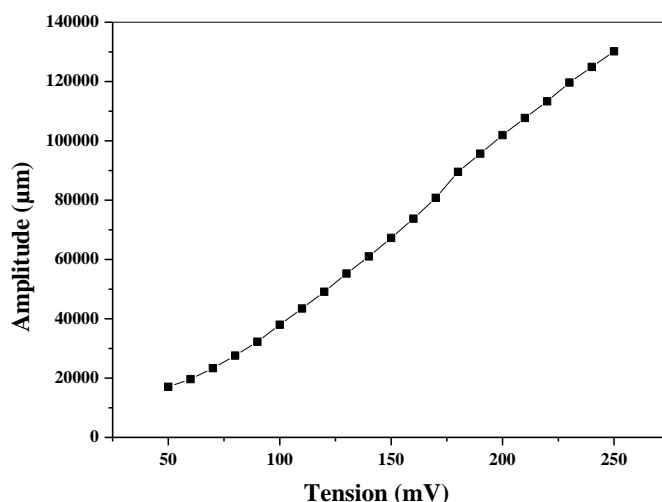


Figure 30 : Amplitude de vibration pour un monocristal de LN massif en fonction de la tension appliquée

En première analyse, cette variation monotone et linéaire de la réponse pourrait donc être une signature d'une réponse piézoélectrique.

En conclusion, ces premières séries de mesures, réalisées en toute fin de thèse, montrent sur quelques échantillons à piézoélectricité attendue des variations linéaires et monotones de la déformation en fonction du champ appliqué. Ces réponses semblent bien en accord avec celle obtenue sur un cristal massif de LiNbO_3 . Les films purement diélectriques présentent aussi une déformation sous champ, ce qui complique fondamentalement toute mesure d'effet piézoélectrique inverse. Mais cette déformation d'origine électrostrictive et/ou électrostatique (pression de Maxwell) est en théorie du second ordre et en pratique se traduit par des phénomènes d'instabilité de charges de surface, ce qui conduit à des variations très différentes de l'amplitude vibratoire en fonction du champ appliqué. Il y a donc quelques éléments pour penser que nos échantillons chargés en nanocristaux de taille suffisante et orientés par polarisation Corona peuvent présenter une réponse piézoélectrique. D'autres caractérisations complémentaires sont néanmoins nécessaires pour être affirmatif, par exemple en observant la réponse piézoélectrique directe de films collés sur une poutre encastrée vibrante.

4.2 Caractérisation des propriétés ONL

4.2.1 La technique des franges de Maker

La technique de franges de Maker consiste à mesurer l'intensité des signaux de second harmonique en fonction de l'angle d'incidence du faisceau incident. Cette technique est utilisée en particulier pour estimer les coefficients non linéaires de matériaux massifs sous forme de films [255].

Dans le cas d'un film mince (Fig. 31), l'onde incidente se divise en une onde fondamentale et des ondes de second harmonique libre et liée qui vont interagir entre elles.

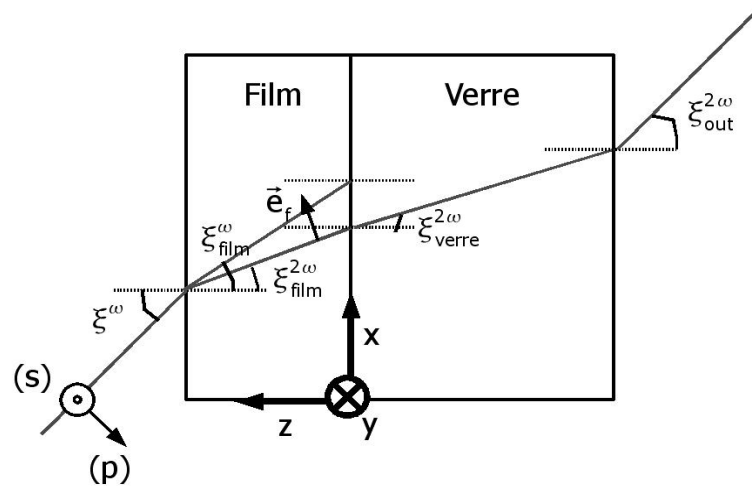


Figure 31: Schéma de propagation de l'onde fondamentale et des ondes de seconde harmonique libre et liée à travers un film déposé sur un substrat de verre [255].

La figure 32 présente un exemple de courbes théoriques de franges de Maker [255] d'un cristal de LiIO_3 d'épaisseur variable (de même structure cristalline que $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ et d'axe polaire perpendiculaire au plan de la couche. On note dans ce cas l'absence de signal émis pour une incidence normale repérée par l'angle 0° . Dans le cas général, l'enveloppe dépend des coefficients non linéaires et de l'orientation du cristal.

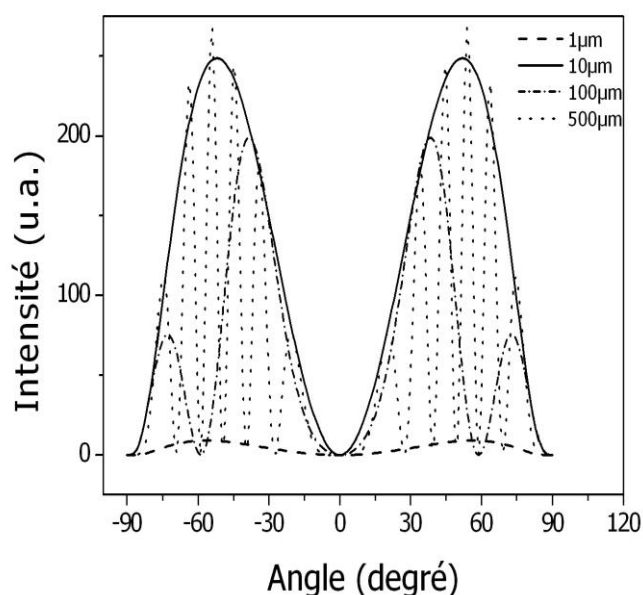


Figure 32: Franges de Maker théoriques en fonction de l'épaisseur du matériau non linéaire.

Pour cet exemple, nous avons considéré un matériau non linéaire ayant une matrice non linéaire proche de celle du LiIO_3 . Les coefficients non nuls utilisés sont $d_{15} = -4$ pm/V et $d_{31} = d_{33} = -7$ pm/V [255].

La méthode des franges de Maker est très employée pour caractériser « l'orientation » des échantillons (films mono-moléculaires, couches minces dopées et orientées sous champ électrique...) [255]. Nous l'avons utilisée ici pour étudier les films nanocomposites PMMA/ $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$.

4.2.1.1 Montage expérimental

Pour mesurer les propriétés non linéaires de films minces, un banc de mesure de génération de seconde harmonique basée sur le principe des Franges de Maker est disponible au laboratoire SYMME. Dans ce montage, on fait varier l'angle d'incidence d'un faisceau lumineux polarisé sur un échantillon et on mesure l'intensité du pic de fréquence double (signal de génération de second harmonique, GSH) en sortie. Le montage expérimental est le même que le banc HRS décrit au chapitre 2 mais avec une détection en transmission (et non à 90° du faisceau incident) et avec une platine de rotation en support de l'échantillon.

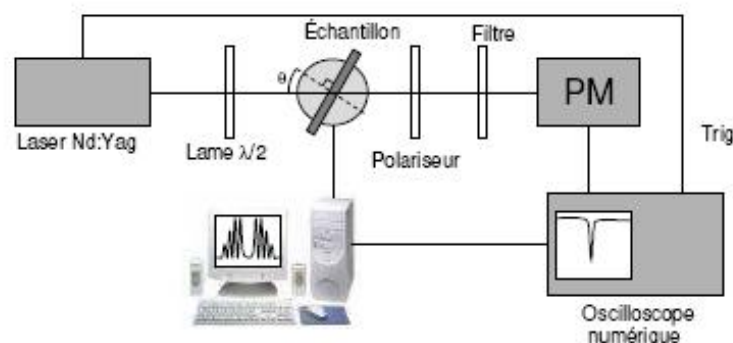


Figure 33: Montage expérimental de mesure de génération de second harmonique basé sur le principe des franges de Maker [255].

4.2.2 Les mesures

Un exemple de signal de GSH de films déposés sur lames de verre et sans traitement d'orientation est illustré ci-dessous. Pour cet échantillon très concentré en $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ (19% de phase aqueuse et une concentration en Fe^{3+} à 1M), nous avons d'abord vérifié que le signal de second harmonique dépend de manière quadratique de l'intensité incidente. On remarque sur la figure 34-a un signal constant pour des angles d'incidence compris entre -40° et $+40^\circ$ puis une décroissance due aux coefficients de Fresnels. Cette courbe typique traduit une orientation aléatoire des nanocristaux dans la matrice. Visuellement et en microscopie optique en fond noir, ces films d'épaisseur inférieure à $10\ \mu\text{m}$ montrent une très bonne homogénéité et diffusent très peu la lumière comme illustrée figure 34-b).

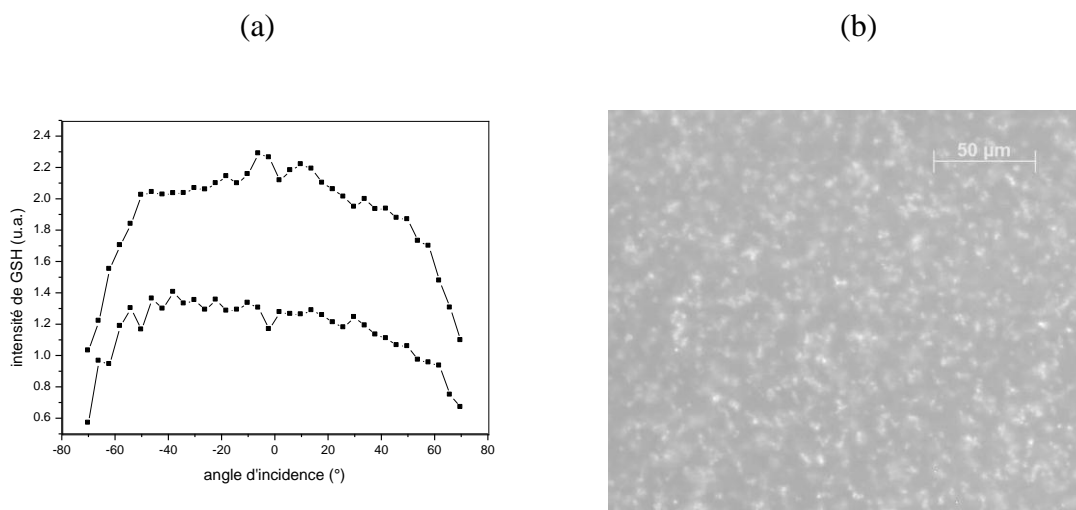


Figure 34 : a) Signal de GSH à 2 positions différentes du faisceau incident montrant l'absence d'orientation des nanocristaux dans un film de PMMA déposé sur lame de verre. b) L'homogénéité du film a été confirmée par des images en fond noir.

Elaboration de nanocomposites polymères

Nous avons aussi souhaité vérifier par cette technique un effet d'orientation pour les échantillons ayant subi un traitement Corona. Ceux-ci ont été déposés aussi sur lame de verre car les wafers de silicium ne sont pas suffisamment transparents à la longueur d'onde incidente de 1064nm. Malheureusement, une réponse similaire à celle représentée figure 35-a) a été enregistrée traduisant l'absence d'orientation. De plus, on note une très forte inhomogénéité des films induite par le traitement corona. Les images en fond noir et en lumière polarisée révèlent en effet la présence de cristaux de taille micrométrique en surface d'échantillon :

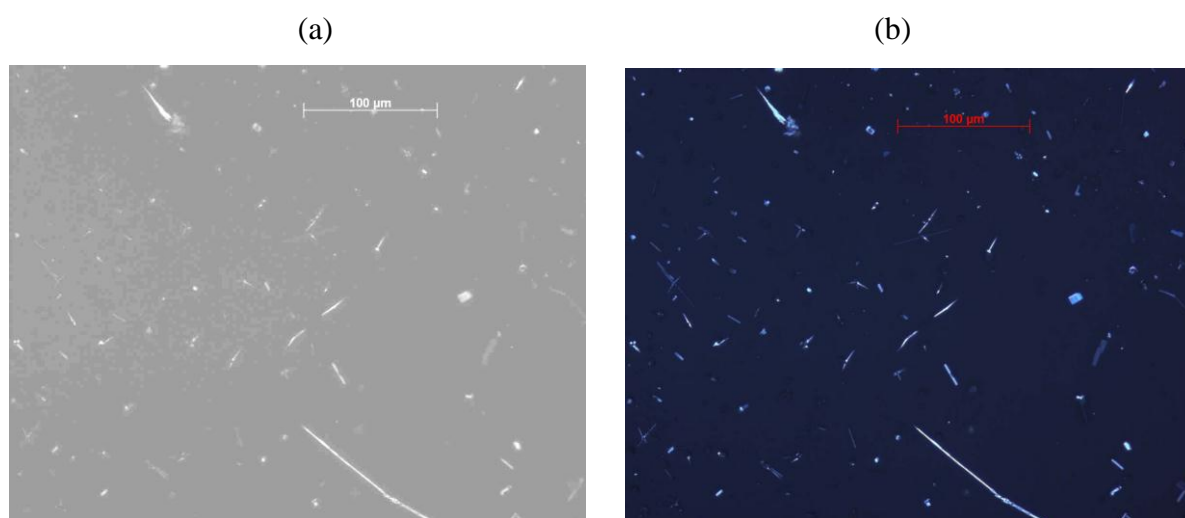


Figure 35: Images en fond noir (a) et en lumière polarisée (b) de films PMMA/ $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ déposés sur lame de verre après traitement corona.

4.3 Caractérisation des propriétés élastiques

La plupart des applications envisageables pour ces nanocomposites, aussi bien dans des dispositifs piézoélectriques qu'en optique non linéaire, requière un minimum de tenue mécanique pour les films. Cette tenue mécanique peut s'exprimer en termes de résistance à l'arrachement ou à l'usure du film polymère sur son support : ceci n'a pas fait l'objet d'étude dans le cadre de cette thèse mais plusieurs travaux ont montré que la présence des nanoparticules pouvait grandement renforcer l'adhésion d'un film polymère, réduire son usure, voire réduire la formation et la propagation des fissures [258]. Il s'agissait surtout ici de vérifier que nos films conservaient un minimum de rigidité mécanique malgré la présence probable de l'eau. Pour cela, une étude par spectrométrie Brillouin était particulièrement adaptée car cette technique permet couramment d'accéder aux principales constantes élastiques, c_{11} et c_{44} , de films polymères et nanocomposites à matrice polymère [110, 259].

4.3.1 La spectrométrie Brillouin

La spectrométrie Brillouin est une technique optique utilisée pour explorer les propriétés élastiques des matériaux aux fréquences hypersonores, les longueurs d'onde acoustiques impliquées allant de 200 nm à quelques micromètres. L'interaction entre les photons du faisceau incident et les phonons acoustiques du matériau conduit à un décalage en fréquence de la lumière du laser diffusée. L'approche cinématique de la spectrométrie Brillouin couple les énergies et les quantités de mouvement des photons et des phonons impliqués dans le processus de diffusion. Les lois classiques de conservation de l'énergie et de la quantité de mouvement étant conservées pour une diffusion inélastique, on a :

$$\hbar\omega_s = \hbar\omega_i \pm \hbar\Omega \quad (1)$$

$$\hbar k_s = \hbar k_i \pm \hbar q \quad (2)$$

Le décalage en fréquence est directement relié à la vitesse (v) de propagation du phonon acoustique par la relation:

$$v = \frac{f \times \lambda_0}{\sqrt{2}},$$

où λ_0 est la longueur d'onde de l'onde incidente

Comme le transfert d'énergie entre les photons et les phonons est très faible en spectrométrie Brillouin (le rapport entre leurs fréquences est de l'ordre de 10^{-5}) les vecteurs \vec{k}_i et \vec{k}_s ont la

même longueur. La relation entre la vitesse v de l'onde acoustique, la fréquence f du phonon acoustique et son vecteur d'onde q peut alors être aisément calculée à partir d'arguments géométriques :

$$v = \frac{2\pi f}{q} = \frac{\lambda_0 f}{2n \sin\left(\frac{\theta_i}{2}\right)} \quad (\text{Eq. 3})$$

Où λ_0 est la longueur d'onde du laser et θ_i est l'angle entre les vecteurs d'onde incident et diffusé \vec{k}_i et \vec{k}_s . Le module élastique relié au vecteur d'onde \vec{q} peut alors être calculé, si l'on connaît la masse volumique ρ du matériau:

$$c(\vec{q}) = \rho \cdot v^2(\vec{q}) \quad (\text{Eq. 4})$$

Le spectre de la lumière diffusée par l'échantillon est analysé par un interféromètre de Fabry-Pérot tandem à 2x3 passes. La conversion opto-électronique est réalisée par un photomultiplicateur compteur de photons et le spectre est accumulé par un analyseur multicanal (MCA). Le dispositif de spectrométrie Brillouin est basé sur un laser solide à 532nm de puissance 200mW avec une bande spectrale ultra fine et une très grande stabilité de puissance. L'ensemble du système est contrôlé par ordinateur pour améliorer la stabilité du chemin optique.

La géométrie RITA (figure 36) a été utilisée pour analyser les films nanocomposites. Pour obtenir les pics « RITA », la lumière du laser doit passer à travers l'échantillon pour être réfléchi sur un miroir (ici le wafer de silicium éventuellement revêtu d'un film d'aluminium) et seule la lumière diffusée provenant du faisceau réfléchi alimente le spectre de diffusion Brillouin. Une autre composante du spectre proviendra de la lumière rétrodiffusée (backscattering) qui relève de l'interaction du faisceau avec la matière sur le premier micromètre de profondeur. En théorie, chacune des deux contributions au spectre peut générer ses propres pics de phonons longitudinaux ou transverses, pourvu que le film ne soit pas trop diffusant et soit déposé sur un substrat suffisamment réfléchissant. En pratique, comme nous le verrons, seuls les pics de backscattering ont été systématiquement observés.

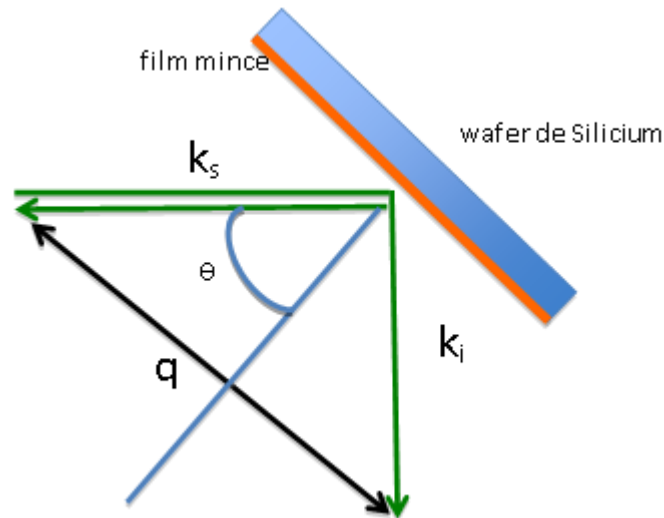


Figure 36: Vue de dessus de la géométrie de diffusion RITA utilisée pour caractériser des films minces déposés sur un wafer de silicium, où k_i est le vecteur d'onde du photon incident, k_s le vecteur d'onde du photon diffusé détecté et q le vecteur d'onde du phonon concerné [260].

Si l'on utilise la seule géométrie de rétrodiffusion classique, il faut connaître l'indice de réfraction du matériau pour déterminer la vitesse acoustique. L'utilisation de la géométrie RITA nous affranchit de cet écueil. Nous pouvons identifier sans ambiguïté le pic RITA par son indépendance vis-à-vis de l'angle d'incidence de la lumière.

4.3.2 Les résultats

Les expériences ont consisté à observer l'évolution du spectre Brillouin des films en fonction de leur composition. Pour chaque échantillon, l'acquisition des spectres a été réalisée sous deux angles différents, 45° et 55° , pour identifier les pics RITA éventuels. Chaque fois que possible, plusieurs échantillons ont été analysés pour chaque composition. Plusieurs spectres ont été éliminés de la discussion en raison d'une trop faible résolution des pics, noyés dans le bruit de fond pour certains échantillons. Pour cette raison les valeurs retenues sont d'une façon générale celles des spectres les mieux résolus, en vérifiant leur cohérence avec les mesures plus imprécises. Les films ont été recuits 45mn à 70°C après leur étalement par spin coating, sous champ Corona ou non.

La figure 37 présente un exemple de spectre Brillouin obtenu sur un film nanocomposite PMMA/NP12/eau chargé à 0,7M de Fe^{3+} . On observe de part et d'autre du pic Rayleigh coupé

(pic élastique au centre) les pics de diffusion inélastique stokes et anti-stokes des phonons acoustiques longitudinaux L (dans le sens de propagation du vecteur d'onde acoustique q , figure 37) et transversaux T (perpendiculaires au vecteur d'onde). Dans cet exemple, il s'agit des pics de la géométrie backscattering, les pics RITA ne ressortant pas faute de réflectivité suffisante.

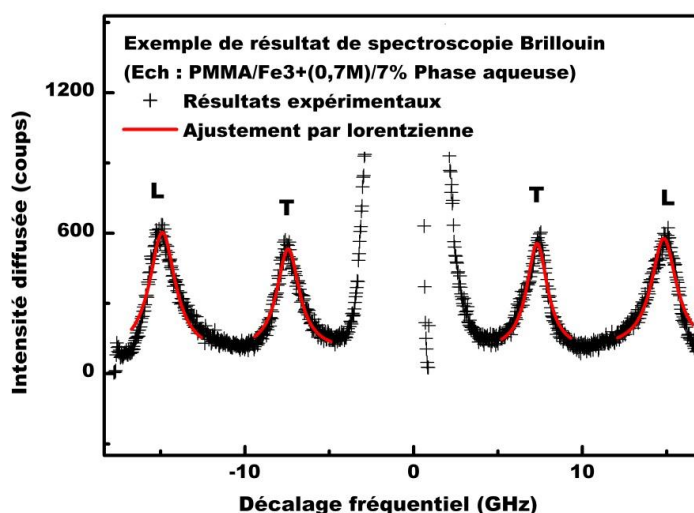


Figure 37 : Exemple de spectre Brillouin sur un film PMMA/NP12/eau (0,7M de Fe³⁺)

Pour chaque type de film sont données figure 38 et 40 les vitesses acoustiques longitudinale et transverse dans les films, en utilisant une valeur d'indice optique n de 1.4, correspondant au PMMA et à différents polymères.

Sur les premières courbes présentées, cinq types de films ont été comparés (figures 38 et 39). Il s'agissait ici d'étudier l'influence du durcisseur et de la charge en eau :

- 1 PMMA avec durcisseur PTMPTA (18%),
- 2 PMMA (83%) avec durcisseur PTMPTA (15%) et initiateur (2%),
- 3 PMMA pur (avec 3,4% d'initiateur),
- 4 Nanocomposites 0,7M [Fe³⁺] de la série 2 (7% d'eau) (voir tableau 7)
- 5 Nanocomposites 0,7M [Fe³⁺], de la série 1 (19% d'eau) (voir tableau 7)

Notons que l'initiateur permet d'accélérer la polymérisation du PMMA.

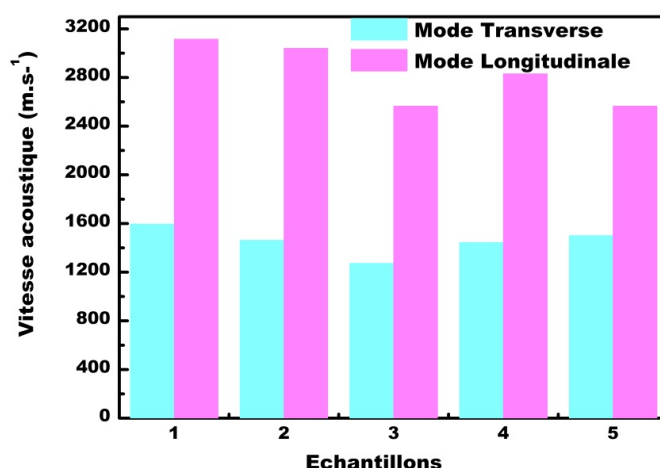


Figure 38 : vitesses acoustiques quasi-longitudinale et quasi-transverse dans les films référencés 1 à 5 en abscisse (voir texte)

Ces vitesses correspondent respectivement, selon l'équation (4), au module élastique longitudinal c_{11} et au module de cisaillement c_{44} . Dans notre cas la densité précise de chaque film n'est pas connue. En l'estimant à $d = 1,2$ pour tous les échantillons, nous obtenons figures 39 et 41 les variations des deux modules selon la composition des films.

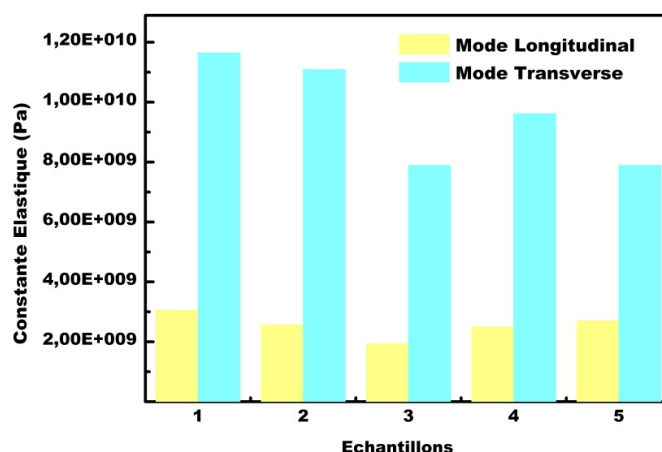


Figure 39 : module élastique longitudinal c_{11} et module élastique de cisaillement c_{44} dans les films référencés 1 à 5 en abscisse (voir texte)

De façon attendue, l'ajout du durcisseur TMPTA au MMA conduit à un co-polymère PMMA/PTMPTA qui présente une augmentation nette du module longitudinal par rapport au PMMA seul (Fig. 38, points 1), 2) et 3)). Pour les deux concentrations finales en PTMPTA

l'augmentation est de l'ordre de 40 à 50%. Remarquons en revanche que le module de cisaillement n'est que peu affecté par l'ajout de ce durcisseur.

Concernant les films PMMA/NP12/eau, un résultat intéressant est que la présence d'eau et de micelles dans la matrice réduit la rigidité des films par rapport au PMMA+PTMPTA, mais que par rapport au PMMA on observe encore un renfort pour 7% d'eau. On atteint l'équivalence du PMMA pour 19% d'eau, c'est-à-dire que du point de vue de la constante élastique le PTMPTA contrebalance alors parfaitement l'effet des autres composantes de la solution micellaire dans la structure polymérisée.

Notons par ailleurs que les vitesses de propagation des ondes acoustiques trouvées pour le PMMA pur sont cohérentes avec les valeurs trouvées précédemment à L'Institut Jean Lamour par spectrométrie Brillouin.

Sur les figures 40 et 41, quatre types de films ont été comparés, pour observer l'influence de la charge finale en nanocristaux :

- 1 PMMA pur (avec 3,4% d'initiateur)
- 2 Nanocomposites 0,4M $[\text{Fe}^{3+}]$, de la série 1 (19% d'eau) (voir tableau 7)
- 3 Nanocomposites 0,7M $[\text{Fe}^{3+}]$, de la série 1 (19% d'eau) (voir tableau 7)
- 4 Nanocomposites 1M $[\text{Fe}^{3+}]$, de la série 1 (19% d'eau) (voir tableau 7)

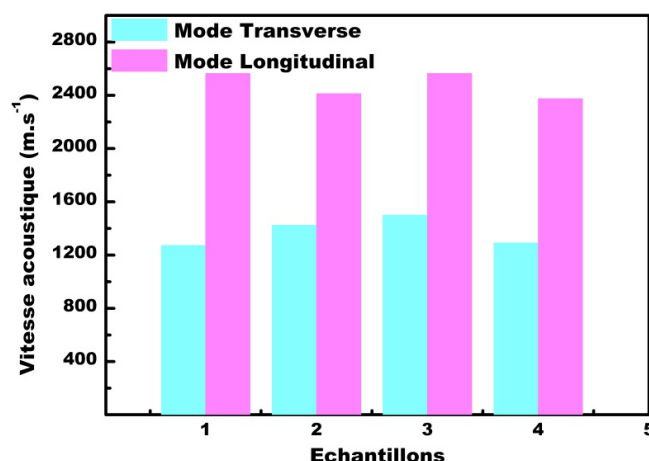


Figure 40: vitesses acoustiques longitudinale et transverse dans les films référencés 1 à 4 en abscisse (voir texte)

Comme précédemment, la figure 40 donne les vitesses acoustiques quasi-longitudinale et quasi-transverse dans les films tandis que la figure 41 présente les modules élastiques longitudinal c_{11} et de cisaillement c_{44} , avec d 1,2.

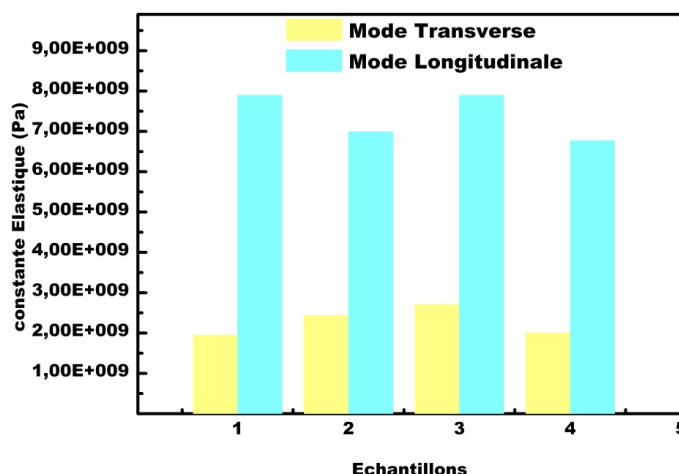


Figure 41 : module élastique longitudinal c_{11} et module élastique de cisaillement c_{44} dans les films référencés 1 à 5 en abscisse (voir texte)

L'enseignement principal de ces courbes est que la formation de NPs dans les micelles, réalisées sur cette série à 19% d'eau, n'entraîne pas de variation significative des constantes élastiques. En d'autres termes, le fait que le nanocomposite soit plus ou moins chargé en nanoparticules dans les micelles n'a pas d'influence notable sur les propriétés mécaniques globales du film. En fait, le renfort mécanique par des particules dépend très fortement de la force des liaisons chimiques à l'interface particules-matrice [261, 262, 263, 232]. Si les nanocristaux sont stabilisés par le film de tensioactifs et sans interaction avec la matrice leur contribution aux propriétés mécaniques de la matrice est censée être négligeable.

Du point de vue des réponses élastiques, nous n'avons pas observé de différence entre les films « polarisés » et « non polarisés », sauf en ce qui concerne la qualité de la couche, dégradée comme nous l'avons signalé dans la section précédente dans le cas des films non polarisés. Ce mauvais état de surface augmente la diffusion élastique du faisceau laser et réduit la résolution des pics Brillouin, mais sans que cela soit accompagné d'un déplacement en fréquence avéré.

Enfin, peu d'échantillons se sont avérés assez réfléchissants pour exhiber des pics RITA dans leur spectre Brillouin. Seuls quelques films orientés ont permis d'approcher l'indice de réfraction par le rapport des fréquences dans les deux géométries [260]. Il semble qu'une tendance générale est l'augmentation de cet indice de réfraction du nanocomposite par rapport au PMMA pur mais les incertitudes de mesures ne permettent pas à ce stade de donner une valeur quantitative.

Conclusion du chapitre

Nous avons utilisé l'approche micellaire pour préparer des films minces nanocomposites à base de MMA/ $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, par spin coating et par filmographe en utilisant un tensioactif non ionique NP12. Cet étude a permis de construire une partie du diagramme des phases du système MMA/Marlophen NP12/eau avec et sans réactifs et de proposer un protocole de polymérisation *in-situ* du MMA dans des microémulsions stables contenant des nanocristaux d'iodate de fer. Les films élaborés ont montré des propriétés piézoélectriques (à confirmer sur les films orientés par décharge Corona) et optiques non linéaires encourageantes. Des tests sur poutre encastrée vibrante sont à prévoir pour mettre en évidence un effet piézoélectrique direct (apparition de charges sous l'effet de l'étirement périodique du film).

Conclusions générales et perspectives

La réponse au besoin de capteurs flexibles, à bas coût, faciles à mettre en forme, peut passer par la conception de nouveaux matériaux hybrides combinant, dans un but d'amélioration de leurs propriétés, des composés organiques et inorganiques. Or, le développement récent de procédés de synthèse de nanoparticules à structure non-centrosymétrique permet d'envisager d'exploiter les potentialités de ces nanoparticules dans des matrices polymères, notamment leurs propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires, tout en conservant justement la légèreté, le bas coût et la facilité de mise en forme du polymère.

L'objectif affiché de ce travail de thèse était de réaliser de tels matériaux nanocomposites à matrice polymère. Cet objectif incluait le choix du système, qui s'est rapidement porté sur une matrice de polyméthacrylate de méthyle (PMMA) avec des nanocristaux d'iodate de fer, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$. Ces nanocristaux, dont la synthèse était à optimiser dans le cadre de cette thèse, présentent une structure non-centrosymétrique susceptible de conférer à une matrice polymère leurs propriétés d'optique non-linéaire et a priori piézoélectriques, intéressant potentiellement de nombreuses applications. Cet objectif incluait aussi le choix de la méthode de synthèse des nanocristaux, la mise au point et l'optimisation des nombreux paramètres du procédé de synthèse, l'étude des cinétiques de cristallisation et mécanismes de croissance, puis l'élaboration et la caractérisation des nanocomposites eux-mêmes.

Dans ce manuscrit, après avoir présenté les propriétés de piézoélectricité et d'optique non-linéaire dans les matériaux, nous avons d'abord exposé un état de l'art sur les nanocomposites : les principales familles de nanoparticules et de polymères, les différentes voies d'élaboration des nanocomposites polymères ainsi que leurs principales applications dans les différents domaines de l'industrie ou, l'état de l'art dans le cas des nanocomposites piézoélectriques puisqu'ils sont encore en cours de développement dans les laboratoires.

Nous avons montré comment, après une étude préliminaire, notre choix de la méthode de synthèse des nanocristaux de $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ s'est porté sur une réaction de co-précipitation en microémulsions, à partir de solutions micellaires stables de nitrate de fer et d'acide iodique. Nous avons détaillé les processus élémentaires conduisant à la formation de nanoparticules en

Conclusions générales et perspectives

microémulsions inverses ainsi que le protocole et les techniques de caractérisation utilisées dans ce travail de thèse. Cette approche a ensuite été appliquée à la synthèse des nanocristaux d'iodate de fer.

Dans la première partie de la thèse, un travail important a consisté à optimiser les nombreux paramètres expérimentaux du procédé de synthèse et notamment la concentration des réactifs, la nature du surfactant (l'AOT, le Triton et différents types de Marlophen ont été testés), le type de solvant (hexane, isooctane...), la température et la taille des gouttelettes ($W=[H_2O] / [AOT]$). Ce long travail expérimental est essentiel pour trouver d'une part les compositions de microémulsions conduisant à des mélanges réactionnels stables et, d'autre part, optimiser les cinétiques de formation des nanocristaux. Les cinétiques chimiques puis de cristallisation ont été étudiées respectivement par absorption UV-visible et par diffusion Hyper-Rayleigh. La diffraction des rayons X associée à l'imagerie TEM a ensuite permis de relier l'évolution temporelle des signaux HRS à un mécanisme de croissance et de cristallisation basé sur une agrégation orientée de nanoparticules primaires stabilisées par un film de tensioactifs. Une originalité importante de ce travail de thèse est le suivi *in-situ* et quasi temps réel des cinétiques de cristallisation et de croissance de nano-aiguilles de structure non-centrosymétrique.

La seconde partie de notre travail a porté sur l'élaboration et l'étude des propriétés notamment piézoélectriques de films nanocomposites à matrice polymère contenant des nanocristaux. Dans la partie correspondante du manuscrit, nous avons d'abord présenté une étude prédictive, réalisée au sein de l'équipe au laboratoire SYMME, des propriétés électromécaniques de tels films. Ces travaux sur la modélisation/simulation des propriétés des nanocomposites ont permis de valider notre approche en montrant notamment la possibilité de rendre piézoélectrique un polymère lambda en le chargeant avec des nanoparticules piézoélectriques ce qui peut conduire à des coefficients piézoélectriques non négligeables, de l'ordre de grandeur de ceux du quartz. Nous décrivons ensuite l'élaboration des polymères nanocomposites PMMA/Fe(IO₃)₃ par polymérisation *in-situ* de microémulsions, les nanoparticules étant synthétisées dans le monomère MMA utilisé comme solvant organique. La polymérisation du MMA a été réalisée sous UV et sous champ électrique, dans le but d'orienter les nanocristaux. Nous avons ainsi pu réaliser des films minces à base de PMMA contenant des nanocristaux (en l'occurrence des nano-aiguilles).

Conclusions générales et perspectives

Ces films de quelques micromètres d'épaisseur et chargés à 1-2 % volumique de nanocristaux ont été réalisés par spin-coating sur wafer de silicium ou lames de verre afin de caractériser les propriétés nanocomposites, dernier volet de ce travail qui a été réalisé en fin de thèse. Nous avons ainsi pu montrer que les films nanocomposites ainsi obtenus ont une réponse optique non-linéaire induite par la présence des nanocristaux. Les premières mesures semblent également montrer des propriétés piézoélectriques qui restent à confirmer. Enfin, les mesures élastiques, également à confirmer, montrent des propriétés mécaniques conservées voire améliorées par rapport au PMMA pur, avec une possibilité de renfort sensible du module élastique par adjonction de PTMPTA.

Ce travail de thèse a permis un certain nombre d'avancées scientifiques et technologiques. Citons notamment :

- Les résultats de simulation, démontrant que l'ajout de nanoparticules inorganiques cristallines dans une matrice polymère permet d'augmenter la valeur macroscopique des propriétés diélectriques et mécaniques, et surtout que l'orientation collective de nano-aiguilles pourrait permettre un gain d'environ un ordre de grandeur sur la réponse piézoélectrique du film nanocomposite.
- La synthèse de nanoaiguilles d'iodate de fer de taille et de forme partiellement contrôlées : à notre connaissance, seul notre groupe maîtrise actuellement cette synthèse de nanoparticules de structure non-centrosymétrique en microémulsions,
- La compréhension des mécanismes de formation et croissance des nanoparticules amorphes primaires puis des nano-aiguilles d'iodate de fer : la formation de ces nano-aiguilles cristallisées est attribuée à un mécanisme d'agrégation orientée due à une adsorption sélective des molécules de tensioactif sur la surface des nanoparticules primaires.
- La mise au point, pour partie, du diagramme des phases du système MMA/Marlophen NP12/eau avec et sans réactifs.
- La mise au point d'un protocole de polymérisation *in-situ* du MMA dans des microémulsions stables contenant des nanocristaux.
- La mise au point d'une approche originale de caractérisation expérimentale des cinétiques de cristallisation et de croissance des nanocristaux d'iodate de fer, combinant la diffusion hyper-Rayleigh avec des techniques expérimentales plus classiques (DLS, DRX, MET). Cette approche pourrait être étendue à de nombreuses études portant, par

Conclusions générales et perspectives

exemple, sur la formation de nanoparticules métalliques pour lesquelles la diffusion de seconde harmonique est facilement observée.

Par ailleurs plusieurs verrous technologiques ont été totalement ou partiellement ouverts au cours de cette thèse :

- La synthèse de nanocristaux présentant une structure non-centrosymétrique était une gageure, comme l'ont montré les études sur BaTiO_3 qui ont mis en évidence un changement de phase dimensionnel vers une structure centrosymétrique, voire amorphe, en dessous d'une certaine taille de particules. Dans notre cas, si les nanoparticules de 10-20 nm synthétisées dans les micelles sont effectivement amorphes, leur croissance en aiguilles cristallisées permet de conserver deux des trois dimensions nanométriques avec, alors, une structure non-centrosymétrique. D'après les études de simulation par éléments finis, ce rapport d'aspect pourrait d'ailleurs être un avantage très important pour les applications envisagées.
- Le choix de l'approche par microémulsion a permis de franchir au moins partiellement l'obstacle de la dispersion des nanocristaux dans la matrice polymère. Cette approche constitue une avancée cruciale par rapport à l'élaboration de nanocomposites réalisés par co-précipitation et séchage des poudres d'iodate de fer avant l'incorporation et la dispersion mécanique de ces poudres dans la matrice polymère. Le procédé mis au point permet une dispersion relativement homogène des nano-aiguilles dans la matrice alors que l'approche précédente conduisait à disperser de très gros agglomérats rendant les films totalement opaques et toute polarisation impossible.
- Un troisième verrou technologique était précisément l'orientation des nanocristaux dans la matrice, un effet piézoélectrique global n'étant optimum que si l'ensemble des nanoparticules présente une orientation préférentielle. L'orientation de nanocristallites polaires dans une matrice de constante diélectrique faible - et donc très sujette aux claquages sous haut champ électrique - a été partiellement obtenue grâce à un montage Corona développé au laboratoire avec les protocoles associés. Quelques résultats encourageants mais à confirmer ont été obtenus par vibrométrie LASER, montrant (dans certains cas) une orientation possible des nanocristaux. Le succès dans l'ouverture de ce troisième verrou sera attesté en même temps que les propriétés piézoélectriques des films réalisés.

Conclusions générales et perspectives

Avant d'envisager, en vue d'applications, une production industrielle de nanocomposites de ce type, quelques études complémentaires seront nécessaires, notamment pour renforcer les propriétés apportées par les nanocristaux. Conformément aux enseignements tirés de la simulation, ceci passe par deux voies principales : augmenter le taux de nanocristaux et augmenter leur réponse collective dans la matrice.

Augmenter le taux de nanocristaux : l'inconvénient principal de la synthèse par microémulsion est le relatif faible taux de charge en nanocristaux, lié à la nature même du procédé : pour avoir des microémulsions stables, la quantité d'eau dans le mélange est limitée et la concentration en réactifs dans l'eau, à l'origine de la nucléation et de la croissance des nanocristaux, est limitée aussi.

Une étude ultérieure pourrait donc :

- ✓ poursuivre l'exploration du diagramme de phases ternaire du système MMA/Marlophen NP12/eau (avec réactifs) pour déterminer précisément le point de stabilité le plus chargé en eau, et en explorant des concentrations en réactifs supérieures,
- ✓ rechercher d'autres tensio-actifs permettant de stabiliser une plus grande quantité d'eau,
- ✓ envisager une approche radicalement différente concernant la méthode d'élaboration des nanocomposites, en passant par une voie solvant plus classique. Cette voie n'a pas de limitation de principe pour la concentration en nanocristaux mais suppose une maîtrise de la fonctionnalisation des nanocristaux pour leur dispersion et orientation ultérieures dans la matrice.

Augmenter leur réponse collective dans la matrice : là aussi, pour obtenir des nanocomposites aux propriétés piézoélectriques et d'optique non-linéaire accrues, plusieurs pistes peuvent être explorées :

- *Améliorer la dispersion* : en portant notamment l'attention sur l'agglomération éventuelle des nano-aiguilles lors de leur croissance.
- *Améliorer la polarisation* : faire des études systématiques de polarisation Corona des films nanocomposites en fonction de la tension de polarisation, de la température de l'échantillon, etc...

Orienter les cristaux dans le plan de la couche et exploiter le coefficient piézoélectrique d_{31} : l'effet mécanique du spin coating devrait partiellement obtenir cet effet d'alignement des nanoaiguilles dans le plan du film (ce qui d'ailleurs n'est a priori pas favorable dans le cadre de l'étude réalisée). Ceci n'a pas pu être exploré pendant cette thèse, faute de temps. Pour une polarisation unidimensionnelle dans ce plan, un montage de type électrophorèse pourrait peut-

Conclusions générales et perspectives

être envisagé ou explorer des pistes de type auto-organisation qui supposent, de nouveau, de bien maîtriser la chimie de surface des nanocristaux.

Enfin si, pour une application précise, le couple PMMA/ $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ s'avérait présenter des propriétés trop faibles dans un domaine, tout ou une partie de notre étude pourrait être transposée à un autre couple polymère/nanoparticules plus adapté.

Une fois la méthode fixée et optimisée, une étude pré-industrielle pourrait être lancée, incluant :

- la caractérisation complète des matériaux réalisés,
- l'étude approfondie des applications possibles,
- la réalisation d'un démonstrateur pour une application donnée,
- puis la réalisation du transfert du procédé à l'échelle pilote.

Par leurs propriétés d'optique non linéaire, nous pouvons par exemple envisager l'intégration de nos nanocomposites dans des dispositifs de conversion de fréquence et de modulation électro-optique compatible avec les technologies d'intégration standards. Ces propriétés optiques pourraient également trouver des applications dans l'électronique imprimée (*print electronics*) qui est en plein essor, en permettant la réalisation d'encres de granulométrie très fine chargées en nanoparticules ONL. Cette technologie permettrait l'intégration des propriétés optiques non-linéaires dans des « feuilles intelligentes », ce qui n'est pas possible jusqu'à présent. Ces « feuilles intelligentes » permettent d'envisager de nouvelles applications sophistiquées à faible coût dans le domaine de l'électronique flexible.

Si les propriétés piézoélectriques de nos films nanocomposites sont confirmées, il est clair que le coût particulièrement faible, tel que celui du PMMA en comparaison avec celui d'un monocristal piézoélectrique massif, pourrait leur ouvrir les portes de différentes applications piézoélectriques, notamment dans le domaine des capteurs. Les applications comme actionneurs semblent exclues par les propriétés mécaniques du polymère lui-même, mais de nombreuses applications faisant intervenir une membrane vibrante par exemple sont envisageables et s'intéressent d'ailleurs déjà aux rares polymères piézoélectriques tels que le PVDF et le P(VDF-TrFE). Mais ce dernier, notamment, a aujourd'hui un coût de l'ordre de 10 000\$ le kg qui peut l'exclure de certaines applications. Rappelons enfin que, par rapport au quartz, les nanocomposites à matrice polymère présentent l'avantage éventuellement décisif d'une excellente adaptation d'impédance acoustique en milieux liquide et biologique. Pour toutes les applications où le couplage piézoélectrique demandé n'excèdera pas celui du quartz, la candidature des nanocomposites réalisés dans le cadre de cette thèse pourrait donc s'avérer pertinente.

Références

- [1] C. Sanchez, B. Julian, P. Belleville, and M. Popall. Applications of hybrid organic - inorganic nanocomposites. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36):3559–3592, 2005.
- [2] J.M. Gloaguen and J.M. Lefebvre. Nanocomposites Polymeres Silicates en Feuilles. *Ed. Techniques Ingénieur*, 2007.
- [3] P. Knauth and J. Schoonman. Nanocomposites: ionic conducting materials and structural spectroscopies. *Springer Verlag*, 2008.
- [4] DR Paul and LM Robeson. Polymer nanotechnology: nanocomposites. *Polymer*, 49(15):3187–3204, 2008.
- [5] Y.W. Mai, Z.Z. Yu, Minerals Institute of Materials, and Mining. *Polymer nanocomposites*. CRC Press Boca Raton, FL, 2006.
- [6] Y. Han and Y. Lu. Characterization and electrical properties of conductive polymer/colloidal graphite oxide nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 69(7-8):1231–1237, 2009.
- [7] N. Chisholm, H. Mahfuz, V.K. Rangari, A. Ashfaq, and S. Jeelani. Fabrication and mechanical characterization of carbon/SiC-epoxy nanocomposites. *Composite structures*, 67(1):115–124, 2005.
- [8] M.H. Ullah, J.H. Kim, and C.S. Ha. Highly transparent o-PDA functionalized ZnS-polymer nanocomposite thin films with high refractive index. *Materials Letters*, 62(15):2249–2252, 2008.
- [9] J. Ryszkowska, E.A. Zawadzak, W. Lojkowski, A. Opalinska, and K.J. Kurzydowski. Structure and properties of polyurethane nanocomposites with zirconium oxide including Eu. *Materials Science and Engineering: C*, 27(5-8):994–997, 2007.
- [10] R. Palkovits, H. Althues, A. Rumblecker, B. Tesche, A. Dreier, U. Holle, G. Fink, CH Cheng, DF Shantz, and S. Kaskel. Polymerization of W/O microemulsions for the preparation of transparent SiO₂/PMMA nanocomposites. *Langmuir*, 21(13):6048–6053, 2005.
- [11] J. Henle and S. Kaskel. Preparation of photochromic transparent BiOX (X= Cl, I)/PLA nanocomposite materials via microemulsion polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, 17(47):4964–4971, 2007.

- [12] H.B. Lin, M.S. Cao, Q.L. Zhao, X.L. Shi, D.W. Wang, and F.C. Wang. Mechanical reinforcement and piezoelectric properties of nanocomposites embedded with ZnO nanowhiskers. *Scripta Materialia*, 59(7):780–783, 2008.
- [13] K. Sooklal, L.H. Hanus, H.J. Ploehn, and C.J. Murphy. A blue-emitting CdS/dendrimer nanocomposite. *Advanced Materials*, 10(14):1083–1087, 1998.
- [14] <http://www.plastipolis.fr/>.
- [15] Y. Kojima, A. Usuki, M. Kawasumi, A. Okada, Y. Fukushima, T. Kurauchi, and O. Kamigaito. Mechanical properties of nylon 6-clay hybrid. *Journal of Materials Research*, 8(05):1185–1189, 1993.
- [16] R.A. Vaia and J.F. Maguire. Polymer nanocomposites with prescribed morphology: Going beyond nanoparticle-filled polymers. *Chemistry of Materials*, 19(11):2736–2751, 2007.
- [17] HP Savakus, KA Klicker, and RE Newnham. PZT-epoxy piezoelectric transducers: a simplified fabrication procedure. *Materials Research Bulletin*, 16(6):677–680, 1981.
- [18] R.E. Newnham, LJ Bowen, KA Klicker, and LE Cross. Composite piezoelectric transducers. *Materials & Design*, 2(2):93–106, 1980.
- [19] Y. Xu and X. Yuhuan. Ferroelectric materials and their applications. *North-Holland Amsterdam ets*, 1991.
- [20] S. Le Dren. Elaboration de couches épaisses piézoélectriques déposées sur substrats pour des applications microtechniques. *Thèse de l'INSA et de l'école Centrale de Lyon*, INIST-CNRS, Cote INIST : T 134119, soutenance en 2000.
- [21] A. Hizebry. Propagation de fissures dans les céramiques piézo-électriques de type PZT: effets du dopage au potassium et au niobium. *Thèse de l'INSA Lyon* soutenue le 6 Novembre 2007.
- [22] C. Janot and B. Ilschner. Matériaux émergents. *Presses Polytechniques et Universitaires Romandes*, 19:chap. 6, p117, 2001.
- [23] J. Zelenka. Piezoelectric resonators and their applications. *Elsevier Science Publishers BV*, 1986.
- [24] Site du fournisseur: Fomos-Materials - piezoelectric materials and device: <http://www.newpiezo.com/langasite.html>.
- [25] TS Low and W. Guo. Modeling of a three-layer piezoelectric bimorph beam with hysteresis. *Journal of Microelectromechanical Systems*, 4(4):230–237, 1995.
- [26] K.K. Wong. Properties of lithium niobate. *Inspec/Iee*, volume 28, 2002.

- [27] A. Parent. Apport des nouveaux matériaux piézoélectriques dans le domaine des micro-gyromètres vibrants. Thèse Paris-Sud soutenue le 11 juillet 2008.
- [28] Documentation technique Piezotech : « PIEZOELECTRIC FILMS TECHNICAL INFORMATION ». <http://www.piezotech.fr/image/documents/22-31-32-33-piezotech-piezoelectric-films-leaflet.pdf>.
- [29] Y.R. Shen. The principles of nonlinear optics. *New York, Wiley-Interscience, 1984, 575 p.*, 1, 1984.
- [30] J.K. Ranka, R.S. Windeler, and A.J. Stentz. Optical properties of high-delta air silica microstructure optical fibers. *Optics Letters*, 25(11):796–798, 2000.
- [31] A. Piron. Génération de seconde harmonique aux interfaces liquide-liquide. Thèse de l'école polytechnique fédérale de Lausanne soutenue en 2001.
- [32] V. Le Floch. Caractérisation de l'organisation moléculaire par microscopie non-linéaire cohérente et incohérente. Thèse de l'Ecole Nationale Supérieure de Cachan soutenue en 2004.
- [33] J.L Oudar and D.S Chemla. Hyperpolarizabilities of the nitroanilines and their relations to the excited state dipole moment. *The Journal of Chemical Physics*, 66:2664, 1977.
- [34] M.C. Castex, L. Museur, C. Olivero, and D. Riedel. Potentialités des sources à 10 ev. *Le Journal de Physique IV*, 9(PR5), 1999.
- [35] M.S. Dresselhaus, G. Dresselhaus, P.C Eklund, and D.E.H. Jones. Science of fullerenes and carbon nanotubes. *Academic Press New York*, 965, 1996.
- [36] K.E. Geckeler and S. Samal. Syntheses and properties of macromolecular fullerenes, a review. *Polymer international*, 48(9):743–757, 1999.
- [37] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, and R.E. Smalley. C₆₀: buckminsterfullerene. *Nature*, 318(6042):162–163, 1985.
- [38] M.A. Rafiee, F. Yavari, J. Rafiee, and N. Koratkar. Fullerene–epoxy nanocomposites-enhanced mechanical properties at low nanofiller loading. *Journal of Nanoparticle Research*, pages 1-5.
- [39] S. Iijima et al. Helical microtubules of graphitic carbon. *Nature*, 354(6348):56–58, 1991.
- [40] E.T. Thostenson, Z. Ren, and T.W. Chou. Advances in the science and technology of carbon nanotubes and their composites: a review. *Composites Science and Technology*, 61(13):1899–1912, 2001.

- [41] JD Fidelus, E. Wiesel, FH Gojny, K. Schulte, and HD Wagner. Thermo-mechanical properties of randomly oriented carbon/epoxy nanocomposites. *Composites Part A: Applied Science and Manufacturing*, 36(11):1555–1561, 2005.
- [42] V. Favier, H. Chanzy, and JY Cavaille. Polymer nanocomposites reinforced by cellulose whiskers. *Macromolecules*, 28(18):6365–6367, 1995.
- [43] L. Chen, J. Zhu, Q. Li, S. Chen, and Y. Wang. Controllable synthesis of functionalized cds nanocrystals and CdS/PMMA nanocomposite hybrids. *European Polymer Journal*, 43(11):4593–4601, 2007.
- [44] Laura L Beecroft and Christopher K Ober. Nanocomposite materials for optical applications. *Chemistry of Materials*, 9 (6):1302–1317, 1997.
- [45] N. Kato, T. Motohiro, T. Hioki, and S. Noda. CdS-CdTe anisotropic nanocomposites as photovoltaic substance. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, 35:285–292, 1994.
- [46] G. Carotenuto and L. Nicolais. Synthesis and characterization of gold-based nanoscopic additives for polymers. *Composites Part B: Engineering*, 35(5):385–391, 2004.
- [47] K. Gupta, PC Jana, and AK Meikap. Optical and electrical transport properties of polyaniline-silver nanocomposite. *Synthetic Metals*, 160(13-14):1566–1573, 2010.
- [48] M. Potara, E. Jakab, A. Damert, O. Popescu, V. Canpean, and S. Astilean. Synergistic antibacterial activity of chitosan–silver nanocomposites on staphylococcus aureus. *Nanotechnology*, 22:135101, 2011.
- [49] S. Li, J. Qin, A. Fornara, M. Toprak, M. Muhammed, and D.K. Kim. Synthesis and magnetic properties of bulk transparent PMMA/Fe-oxide nanocomposites. *Nanotechnology*, 20:185607, 2009.
- [50] AA Novakova, V.Y. Lanchinskaya, AV Volkov, TS Gendler, T.Y. Kiseleva, MA Moskvina, and SB Zezin. Magnetic properties of polymer nanocomposites containing iron oxide nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*, 258:354–357, 2003.
- [51] Xin Jin Changli Lü Na Lü, Xiaodan Lü. Preparation and characterization of UV-curable ZnO/polymer nanocomposite films. *Polymer international*, 56(1):138–143, 2007.
- [52] S. Ahmad, SA Agnihotry, and S. Ahmad. Nanocomposite polymer electrolytes by in situ polymerization of methyl methacrylate: for electrochemical applications. *Journal of Applied Polymer Science*, 107(5):3042–3048, 2008.
- [53] MC Kuo, CM Tsai, JC Huang, and M. Chen. Peek composites reinforced by nano-sized SiO₂ and Al₂O₃ particulates. *Materials Chemistry and Physics*, 90(1):185–195, 2005.

- [54] J. Sun, W.W. Gerberich, and L.F. Francis. Electrical and optical properties of ceramic–polymer nanocomposite coatings. *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 41(14):1744–1761, 2003.
- [55] K.J. Loh and D. Chang. Zinc oxide nanoparticle-polymeric thin films for dynamic strain sensing. *Journal of Materials Science*, pages 1–10, 2011.
- [56] Mona consortium. <http://www.ist-mona.org/home.asp>.
- [57] N. Malanowski, T. Heimer, W. Luther, M. Werner, A. Hoffknecht, D. Holtmanspötter, and V. Wagner. Application and market prospects of nanotechnology in products and product groups. *Growth Market Nanotechnology*, pages 31–75, 2006.
- [58] J.H. Koo. Polymer nanocomposites: processing, characterization, and applications. *McGraw-Hill Professional*, 2006.
- [59] www.gfp.asso.fr/enseignement/liens.php.
- [60] Christian Oudet. Polymères - structure et propriétés, introduction. *Masson*, Paris, 1993.
- [61] G. Kickelbick. Hybrid materials: synthesis, characterization, and applications. *Wiley-vch Weinheim*, Germany, 2007.
- [62] H. Althues, J. Henle, and S. Kaskel. Functional inorganic nanofillers for transparent polymers. *Chemical Society Reviews*, 36(9):1454–1465, 2007.
- [63] J.Y. Nam, S.S. Ray, and M. Okamoto. Crystallization behavior and morphology of biodegradable polylactide/layered silicate nanocomposite. *Macromolecules*, 36(19):7126–7131, 2003.
- [64] J.L.H. Chau, Y.M. Lin, A.K. Li, W.F. Su, K.S. Chang, S.L.C. Hsu, and T.L. Li. Transparent high refractive index nanocomposite thin films. *Materials Letters*, 61(14-15):2908–2910, 2007.
- [65] L. Bergstrom. Hamaker constants of inorganic materials. *Advances in Colloid and Interface Science*, 70:125–169, 1997.
- [66] HC Hamaker. The London–Van der Waals attraction between spherical particles. *Physica*, 4(10):1058–1072, 1937.
- [67] BV Derjaguin. Theory of the stability of strongly charged lyophobic sols and the adhesion of strongly charged particles in solutions of electrolytes. *Acta physicochimica URSS*, 14:633–662, 1941.
- [68] E.J.W. Verwey. Theory of the stability of lyophobic colloids. *The Journal of Physical Chemistry*, 51(3):631–636, 1947.

- [69] M.J. Rosen and Inc ebrary. Surfactants and interfacial phenomena, volume 464. Wiley Online Library, 2004.
- [70] A.W.A. In. Physical chemistry of surfaces, 1976.
- [71] J. Lyklema. Principles of the stability of lyophobic colloidal dispersions in non-aqueous media. *Advances in Colloid and Interface Science*, 2(2):67–114, 1968.
- [72] L. Jiang, L. Gao, and J. Sun. Production of aqueous colloidal dispersions of carbon nanotubes. *Journal of Colloid and Interface Science*, 260(1):89–94, 2003.
- [73] S. Desset, O. Spalla, and B. Cabane. Redispersion of alumina particles in water. *Langmuir*, 16(26):10495–10508, 2000.
- [74] GB Khomutov and Y.A. Koksharov. Effects of organic ligands, electrostatic and magnetic interactions in formation of colloidal and interfacial inorganic nanostructures. *Advances in colloid and interface science*, 122(1-3):119–147, 2006.
- [75] BA Rozenberg and R. Tenne. Polymer-assisted fabrication of nanoparticles and nanocomposites. *Progress in Polymer Science*, 33(1):40–112, 2008.
- [76] Z. Guo, K. Lei, Y. Li, H.W. Ng, S. Prikhodko, and H.T. Hahn. Fabrication and characterization of iron oxide nanoparticles reinforced vinyl-ester resin nanocomposites. *Composites Science and Technology*, 68(6):1513–1520, 2008.
- [77] G. Garnweitner, L.M. Goldenberg, O.V. Sakhno, M. Antonietti, M. Niederberger, and J. Stumpe. Large-scale synthesis of organophilic zirconia nanoparticles and their application in organic–inorganic nanocomposites for efficient volume holography. *Small*, 3(9):1626–1632, 2007.
- [78] U. Schulz, U.B. Schallenberg, and N. Kaiser. Antireflection coating design for plastic optics. *Applied Optics*, 41(16):3107–3110, 2002.
- [79] C. Edser. Auto applications drive commercialization of nanocomposites. *Plastics Additives and Compounding*, pages 30–33, 2002.
- [80] Alan Smith. Nanotechnology-does it have a sporting chance? *Chemistry in New Zealand*, 28:8–9, 2006.
- [81] K. Nakamura and K. Nakamura. Laminate structure excelling in fuel permeation preventing performance, September 14 2005. EP Patent 1,574,330.
- [82] H. Fischer. Polymer nanocomposites: from fundamental research to specific applications. *Materials Science and Engineering: C*, 23(6-8):763–772, 2003.
- [83] D. Porter, E. Metcalfe, and MJK Thomas. Nanocomposite fire retardants-a review. *Fire and Materials*, 24(1):45–52, 2000.

- [84] <http://www.nanotechweb.org>, 26 june 2002.
- [85] M.B. Bryning, M.F. Islam, J.M. Kikkawa, and A.G. Yodh. Very low conductivity threshold in bulk isotropic single-walled carbon nanotube–epoxy composites. *Advanced Materials*, 17(9):1186–1191, 2005.
- [86] M. Moniruzzaman and K.I. Winey. Polymer nanocomposites containing carbon nanotubes. *Macromolecules*, 39(16):5194–5205, 2006.
- [87] C. Sanchez and F. Babonneau. Matériaux hybrides, observatoire français des techniques avancées, arago 17, 1996.
- [88] D. Avnir, T. Coradin, O. Lev, and J. Livage. Recent bio-applications of sol–gel materials. *Journal of Materials Chemistry*, 16(11):1013–1030, 2005.
- [89] J. Livage, T. Coradin, and C. Roux. Encapsulation of biomolecules in silica gels. *Journal of Physics: Condensed Matter*, 13:R673, 2001.
- [90] E. Ruiz-Hitzky, M. Darder, and P. Aranda. Functional biopolymer nanocomposites based on layered solids. *Journal of Materials Chemistry*, 15(35-36):3650–3662, 2005.
- [91] AU Daniels, M.K.O. Chang, K.P. Andriano, and J. Heller. Mechanical properties of biodegradable polymers and composites proposed for internal fixation of bone. *Journal of Applied Biomaterials*, 1(1):57–78, 1990.
- [92] Q. le Masne de Chermont, C. Chanéac, J. Seguin, F. Pellé, S. Matrejean, J.P. Jolivet, D. Gourier, M. Bessodes, and D. Scherman. Nanoprobes with near-infrared persistent luminescence for in vivo imaging. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 104(22):9266, 2007.
- [93] H. Cölfen and S. Mann. Higher-order organization by mesoscale self-assembly and transformation of hybrid nanostructures. *Angewandte Chemie International Edition*, 42(21):2350–2365, 2003.
- [94] G.H. Kim. A PMMA composite as an optical diffuser in a liquid crystal display backlighting unit (blu). *European Polymer Journal*, 41(8):1729–1737, 2005.
- [95] R. Braga-Mele, S. Cohen, and D.S. Rootman. Foldable silicone versus poly (methyl methacrylate) intraocular lenses in combined phacoemulsification and trabeculectomy^{12*} 1. *Journal of Cataract & Refractive Surgery*, 26(10):1517–1522, 2000.
- [96] CJ Goodwin, M. Braden, S. Downes, and NJ Marshall. Investigation into the release of bioactive recombinant human growth hormone from normal and low-viscosity poly (methylmethacrylate) bone cements. *Journal of Biomedical Materials Research*, 34(1):47–55, 1997.

- [97] A. Bagal, R. Dahiya, V. Tsai, and P.A. Adamson. Clinical experience with polymethylmethacrylate microspheres (artecoll) for soft-tissue augmentation. *Archives of Facial Plastic Surgery*, 9(4):275, 2007.
- [98] <http://www.matbase.com/material/polymers/commodity/PMMA/properties>.
- [99] C. Ishiyama and Y. Higo. Effects of humidity on young's modulus in poly (methyl methacrylate). *Journal of Polymer Science Part B: Polymer Physics*, 40(5):460–465, 2002.
- [100] WD Drotning and EP Roth. Effects of moisture on the thermal expansion of poly (methylmethacrylate). *Journal of Materials Science*, 24(9):3137–3140, 1989.
- [101] M. Alexandre and P. Dubois. Polymer-layered silicate nanocomposites: preparation, properties and uses of a new class of materials. *Materials Science and Engineering: R: Reports*, 28(1-2):1–63, 2000.
- [102] Y. Hu, S. Zhou, and L. Wu. Surface mechanical properties of transparent poly (methyl methacrylate)/zirconia nanocomposites prepared by in situ bulk polymerization. *Polymer*, 50(15):3609–3616, 2009.
- [103] J.M. Yeh, S.J. Liou, C.Y. Lin, C.Y. Cheng, Y.W. Chang, and K.R. Lee. Anticorrosively enhanced PMMA-clay nanocomposite materials with quaternary alkylphosphonium salt as an intercalating agent. *Chemistry of Materials*, 14(1):154–161, 2002.
- [104] L. Guo, S. Chen, and L. Chen. Controllable synthesis of ZnS/PMMA nanocomposite hybrids generated from functionalized ZnS quantum dots nanocrystals. *Colloid & Polymer Science*, 285(14):1593–1600, 2007.
- [105] R. Chai, H. Lian, P. Yang, Y. Fan, Z. Hou, X. Kang, and J. Lin. In situ preparation and luminescent properties of $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ nanoparticles and transparent $\text{LaPO}_4: \text{Ce}^{3+}, \text{Tb}^{3+}$ /PMMA nanocomposite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 336(1):46–50, 2009.
- [106] H. Liu, H. Ye, Y. Zhang, and X. Tang. Preparation and characterization of poly (trimethylolpropane triacrylate)/flaky aluminum composite particle by in situ polymerization. *Dyes and Pigments*, 79(3):236–241, 2008.
- [107] <http://chemicaland21.com>.
- [108] A. Endrédy. Untersuchungen über jodate. I. Über die Jodate von Al, Cr und Fe. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 217(1):53–61, 1934.
- [109] K. Nassau, JW Shiever, and BE Prescott. Transition metal iodates. i. preparation and characterization of the 3d iodates. *Journal of Solid State Chemistry*, 7(2):186–204, 1973.

- [110] J. Eschbach, D. Rouxel, B. Vincent, Y. Mugnier, C. Galez, R. Le Dantec, P. Bourson, JK Krüger, O. Elmazria, and P. Alnot. Development and characterization of nanocomposite materials. *Materials Science and Engineering: C*, 27(5-8):1260–1264, 2007.
- [111] C. Galez, Y. Mugnier, J. Bouillot, Y. Lambert, and R. Le Dantec. Synthesis and characterisation of Fe (IO₃)₃ nanosized powder. *Journal of Alloys and Compounds*, 416(1-2):261–264, 2006.
- [112] L. Bonacina, Y. Mugnier, F. Courvoisier, R. Le Dantec, J. Extermann, Y. Lambert, V. Boutou, C. Galez, and J.P. Wolf. Polar Fe (IO₃)₃ nanocrystals as local probes for nonlinear microscopy. *Applied Physics B: Lasers and Optics*, 87(3):399–403, 2007.
- [113] J. Extermann, L. Bonacina, F. Courvoisier, D. Kiselev, Y. Mugnier, R. Le Dantec, C. Galez, and J.P. Wolf. Nano-frog: Frequency resolved optical gating by a nanometric object. *Optics Express*, 16(14):10405–10411, 2008.
- [114] D. Phanon, A. Mosset, and I. Gautier-Luneau. New materials for infrared non-linear optics. Syntheses, structural characterisations, second harmonic generation and optical transparency of M (IO₃)₃ metallic iodates. *Journal of Materials Chemistry*, 17(11):1123–1130, 2007.
- [115] TP Hoar and JH Schulman. Transparent water-in-oil dispersions: the oleopathic hydro-micelle. *Nature*, 152(3847):102–103, 1943.
- [116] JH Schulman and DP Riley. X-ray investigation of the structure of transparent oil-water disperse systems. I. *Journal of colloid science*, 3(4):383–405, 1948.
- [117] C. Hermansky and RA MacKay. Light scattering measurements in nonionic microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 73(2):324–331, 1980.
- [118] W. Stoeckenius, J.H. Schulman, and L.M. Prince. The structure of myelin figures and microemulsions as observed with the electron microscope. *Colloid & Polymer Science*, 169(1):170–180, 1960.
- [119] S. Matsumoto and P. Sherman. The viscosity of microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 30(4):525–536, 1969.
- [120] B.K. Paul and S.P. Moulik. Microemulsions: an overview. *Journal of Dispersion science and Technology*, 18(4):301–367, 1997.
- [121] B.K. Paul and S.P. Moulik. Uses and applications of microemulsions. *Current science*, 80(8):990–1001, 2001.
- [122] D.O. Shah. Micelles, microemulsions, and monolayers: Science and technology. CRC, 1998.

- [123] E.A. Hazbun, S.G. Schon, and R.A. Grey. Microemulsion fuel system, May 17 1988. US Patent 4,744,796.
- [124] M. Bourrel, A. Sanchez, and J.C. Soula. Microemulsion of water in a liquid fuel, August 14 1984. US Patent 4,465,494.
- [125] A.W. Schwab. Diesel fuel-aqueous alcohol microemulsions, May 29 1984. US Patent 4,451,265.
- [126] K.J. Lissant. Emulsions and emulsion technology. *Soil Science*, 120(2):160, 1975.
- [127] Masahiko Abe Sherril D. Christian Yoshikazu Tokuoka, Hirotaka Uchiyama. Solubilization of Some Synthetic Perfumes by Anionic-Nonionic Mixed Surfactant Systems. 1. *Langmuir*, 3:725–729, 1995.
- [128] C. Solans and H. Kunieda. Industrial applications of microemulsions. *CRC*, 1997.
- [129] L.L. Schramm. Surfactants: Fundamentals and applications in the petroleum industry. *Cambridge Univ Pr*, 2000.
- [130] J. Dauvergne. Synthèse et étude physico-chimique de nouveaux tensioactifs utilisables pour la cristallisation 2D sur film lipidique et l'étude des protéines membranaires. Thèse de l'université d'Avignon soutenue le 19 Mai 2010.
- [131] J.N. Israelachvili, D.J. Mitchell, and B.W. Ninham. Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 72:1525–1568, 1976.
- [132] D.J. Mitchell and B.W. Ninham. Micelles, vesicles and microemulsions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 77(4):601–629, 1981.
- [133] J. Sjöblom, R. Lindberg, and S.E. Friberg. Microemulsions - phase equilibria characterization, structures, applications and chemical reactions. *Advances in colloid and interface science*, 65:125–287, 1996.
- [134] J. Israelachvili. The science and applications of emulsions—an overview. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 91:1–8, 1994.
- [135] H. Kunieda, K. Hanno, S. Yamaguchi, and K. Shinoda. The three-phase behavior of a brine/ionic surfactant/nonionic surfactant/oil system: Evaluation of the hydrophile-lipophile balance (HLB) of ionic surfactant. *Journal of Colloid and Interface Science*, 107(1):129–137, 1985.
- [136] G. Gillberg, H. Lehtinen, and S. Friberg. NMR and IR investigation of the conditions determining the stability of microemulsions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 33(1):40–53, 1970.

- [137] W. Gerbacia and H.L. Rosano. Microemulsions: formation and stabilization. *Journal of Colloid and Interface Science*, 44(2):242–248, 1973.
- [138] E. Ruckenstein and JC Chi. Stability of microemulsions. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 2*, 71:1690–1707, 1975.
- [139] P.A. Winsor. Solvent properties of amphiphilic compounds. *Butterworths Scientific Publications*, 1954.
- [140] J.L. SALAGER, R. ANTON, and J.M. AUBRY. Formulation des émulsions par la méthode du HLD. *Techniques de l'ingénieur, Génie des Procédés J2:Chapitre 157*, 1–20, 2006.
- [141] M. Bourrel and R.S. Schechter. Microemulsions and related systems. *Dekker New York*, 1988.
- [142] M.P. Pileni. The role of soft colloidal templates in controlling the size and shape of inorganic nanocrystals. *Nature materials*, 2(3):145–150, 2003.
- [143] K. Mukherjee, DC Mukherjee, and SP Moulik. Thermodynamics of microemulsion formation* 1. *Journal of colloid and interface science*, 187(2):327–333, 1997.
- [144] SP Moulik and BK Paul. Structure, dynamics and transport properties of microemulsions. *Advances in Colloid and Interface science*, 78(2):99–195, 1998.
- [145] M.L. Robbins, J. Bock, and J.S. Huang. Model for microemulsions: III. Interfacial tension and droplet size correlation with phase behavior of mixed surfactants. *Journal of Colloid and Interface Science*, 126(1):114–133, 1988.
- [146] M. Boutonnet, J. Kizling, P. Stenius, and G. Maire. The preparation of monodisperse colloidal metal particles from microemulsions. *Colloids and Surfaces*, 5(3):209–225, 1982.
- [147] MP Pileni. Reverse micelles as microreactors. *The Journal of physical chemistry*, 97(27):6961–6973, 1993.
- [148] L. Qi. Synthesis of inorganic nanostructures in reverse micelles. *Encyclopedia of Surface and Colloid Science*, 2nd ed.; Somasundaran, P., Hubbard, A., Eds.; Taylor & Francis: London,, pages 6183–6207, 2006.
- [149] M. Boutonnet, J. Kizling, R. Touroude, G. Maire, and P. Stenius. Monodispersed colloidal metal particles from nonaqueous solutions: Catalytic behaviour in hydrogenolysis and isomerization of hydrocarbons of supported platinum particles. *Catalysis Letters*, 9(5):347–354, 1991.
- [150] R. Touroude, P. Girard, G. Maire, J. Kizling, M. Boutonnet-Kizling, and P. Stenius. Preparation of colloidal platinum/palladium alloy particles from non-ionic microemulsions: characterization and catalytic behaviour. *Colloids and Surfaces*, 67:9–19, 1992.

- [151] K. Kurihara, J. Kizling, P. Stenius, and J.H. Fendler. Laser and pulse radiolytically induced colloidal gold formation in water and in water-in-oil microemulsions. *Journal of the American Chemical Society*, 105(9):2574–2579, 1983.
- [152] P. Barnickel and A. Wokaun. Synthesis of metal colloids in inverse microemulsions. *Molecular Physics*, 69(1):1–9, 1990.
- [153] P. Barnickel, A. Wokaun, W. Sager, and H.F. Eicke. Size tailoring of silver colloids by reduction in W/O microemulsions. *Journal of colloid and interface science*, 148(1):80–90, 1992.
- [154] CH Chew, LM Can, and DO Shah. The effect of alkanes on the formation of ultrafine silver bromide particles in ionic w/o microemulsions. *Journal of dispersion science and technology*, 11(6):593–609, 1990.
- [155] M. Dvolaitzky, R. Ober, C. Taupin, R. Anthore, X. Auvray, C. Petipas, and C. Williams. Silver Chloride Microcrystals Suspensions in Microemulsion Media. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 4(1):29–45, 1983.
- [156] I. Ravet, JB Nagy, and EG Derouane. On the Mechanism of Formation of Colloidal Monodisperse Metal Boride Particles from Reversed Micelles Composed of CTAB-1-Hexanol–Water. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 31:505–517, 1987.
- [157] J.B. Nagy, I. Bodart-Ravet, and E.G. Derouane. Preparation, characterization and catalytic activity of monodisperse colloidal metal borides. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 87:189–198, 1989.
- [158] J.B. Nagy. Multinuclear NMR characterization of microemulsions: preparation of monodisperse colloidal metal boride particles. *Colloids and surfaces*, 35(2):201–220, 1989.
- [159] N. Lufimpadio, JB Nagy, and EG Derouane. Preparation of colloidal iron boride particles in the CTAB-n-hexanol-water reversed micellar system. *Surfactants in Solution*, 3:1483–1497, 1984.
- [160] P. Lianos and JK Thomas. Cadmium sulfide of small dimensions produced in inverted micelles. *Chemical Physics Letters*, 125(3):299–302, 1986.
- [161] L. Motte, C. Petit, L. Boulanger, P. Lixon, and MP Pileni. Synthesis of cadmium sulfide in situ in cadmium bis (2-ethylhexyl) sulfosuccinate reverse micelle: polydispersity and photochemical reaction. *Langmuir*, 8(4):1049–1053, 1992.
- [162] MP Pileni and I. Lisiecki. Nanometer metallic copper particle synthesis in reverse micelles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 80(1):63–68, 1993.

- [163] T. Dannhauser, M. O'neil, K. Johansson, D. Whitten, and G. McLendon. Photophysics of quantized colloidal semiconductors. Dramatic luminescence enhancement by binding of simple amines. *The Journal of Physical Chemistry*, 90(23):6074–6076, 1986.
- [164] P. Lianos and JK Thomas. Small CdS particles in inverted micelles. *Journal of Colloid and Interface Science*, 117(2):505–512, 1987.
- [165] ML Steigerwald, AP Alivisatos, JM Gibson, TD Harris, R. Kortan, AJ Muller, AM Thayer, TM Duncan, DC Douglass, and LE Brus. Surface derivatization and isolation of semiconductor cluster molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 110(10):3046–3050, 1988.
- [166] D. Duonghong, E. Borgarello, and M. Graetzel. Dynamics of light-induced water cleavage in colloidal systems. *Journal of the American Chemical Society*, 103(16):4685–4690, 1981.
- [167] AR Kortan, R. Hull, RL Opila, MG Bawendi, ML Steigerwald, PJ Carroll, and L.E. Brus. Nucleation and growth of cadmium selenide on zinc sulfide quantum crystallite seeds, and vice versa, in inverse micelle media. *Journal of the American Chemical Society*, 112(4):1327–1332, 1990.
- [168] M. Gobe, K. Kon-No, K. Kandori, and A. Kitahara. Preparation and characterization of monodisperse magnetite sols in W/O microemulsion. *Journal of Colloid and Interface Science*, 93(1):293–295, 1983.
- [169] K. Osseo-Asare and FJ Arriagada. Preparation of SiO₂ nanoparticles in a non-ionic reverse micellar system. *Colloids and surfaces*, 50:321–339, 1990.
- [170] J.H. Fendler. Membrane mimetic chemistry: characterizations and applications of micelles, microemulsions, monolayers, bilayers, vesicles, host-guest systems, and polyions. Wiley, 1982.
- [171] MP Pileni. Nanosized particles made in colloidal assemblies. *Langmuir*, 13(13):3266–3276, 1997.
- [172] B.A. Simmons, S. Li, V.T. John, G.L. McPherson, A. Bose, W. Zhou, and J. He. Morphology of CdS nanocrystals synthesized in a mixed surfactant system. *Nano Letters*, 2(4):263–268, 2002.
- [173] L. Qi, J. Ma, H. Cheng, and Z. Zhao. Reverse micelle based formation of BaCO₃ nanowires. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(18):3460–3463, 1997.
- [174] T.K. De and A. Maitra. Solution behaviour of Aerosol OT in non-polar solvents. *Advances in Colloid and Interface Science*, 59:95–193, 1995.

- [175] S.L. Yuan, Z.T. Cai, G.Y. Xu, and Y.S. Jiang. Mesoscopic simulation study on phase diagram of the system oil/water/aerosol ot. *Chemical physics letters*, 365(3-4):347–353, 2002.
- [176] PL Luisi and BE Straub. Reverse micelles. *Plenum Press New York*, 1984.
- [177] P.D.I. Fletcher, A.M. Howe, and B.H. Robinson. The kinetics of solubilisate exchange between water droplets of a water-in-oil microemulsion. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1*, 83(4):985–1006, 1987.
- [178] M. Ethayaraja and R. Bandyopadhyaya. Population balance models and monte carlo simulation for nanoparticle formation in water-in-oil microemulsions: Implications for CdS synthesis. *Journal of the American Chemical Society*, 128(51):17102–17113, 2006.
- [179] A. Voigt, D. Adityawarman, and K. Sundmacher. Size and distribution prediction for nanoparticles produced by microemulsion precipitation: A Monte Carlo simulation study. *Nanotechnology*, 16:S429, 2005.
- [180] C. Tojo, MC Blanco, F. Rivadulla, and MA Lopez-Quintela. Kinetics of the formation of particles in microemulsions. *Langmuir*, 13(7):1970–1977, 1997.
- [181] B. Niemann, P. Veit, and K. Sundmacher. Nanoparticle Precipitation in Reverse Microemulsions: Particle Formation Dynamics and Tailoring of Particle Size Distributions. *Langmuir*, 24(8):4320–4328, 2008.
- [182] M. López-Quintela, J. Rivas, M. Blanco, and C. Tojo. Synthesis of nanoparticles in microemulsions. *Nanoscale Materials*, pp135–155, 2004.
- [183] A. Ramesh Kumar, G. Hota, A. Mehra, and K.C. Khilar. Modeling of nanoparticles formation by mixing of two reactive microemulsions. *AIChE journal*, 50(7):1556–1567, 2004.
- [184] R. Jain and A. Mehra. Monte Carlo models for nanoparticle formation in two microemulsion systems. *Langmuir*, 20(15):6507–6513, 2004.
- [185] C. Tojo, MC Blanco, and MA Lopez-Quintela. Preparation of Nanoparticles in Microemulsions: A Monte Carlo Study of the Influence of the Synthesis Variables. *Langmuir*, 13(17):4527–4534, 1997.
- [186] M. de Dios, F. Barroso, C. Tojo, and MA López-Quintela. Simulation of the kinetics of nanoparticle formation in microemulsions. *Journal of colloid and interface science*, 333(2):741–748, 2009.
- [187] B.J. Berne and R. Pecora. *Dynamic light scattering: with applications to chemistry, biology, and physics*. Dover Pubns, 2000.
- [188] K. Clays and A. Persoons. Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Physical review letters*, 66(23):2980–2983, 1991.

- [189] M. Jacobsohn and U. Banin. Size dependence of second harmonic generation in CdSe nanocrystal quantum dots. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(1):1–5, 2000.
- [190] RW Terhune, PD Maker, and CM Savage. Measurements of nonlinear light scattering. *Physical Review Letters*, 14(17):681–684, 1965.
- [191] M. Knoll and E. Ruska. Das elektronenmikroskop. *Zeitschrift für Physik A Hadrons and Nuclei*, 78(5):318–339, 1932.
- [192] E. Ruska. The development of the electron microscope and of electron microscopy. *Reviews of Modern Physics*, 59(3):627–638, 1987.
- [193] B.E. Warren. X-ray Diffraction. *Dover Pubns*, 1990.
- [194] Y. Mugnier, L. Houf, M. El-Kass, R.L. Dantec, R. Hadji, B. Vincent, G. Djanta, L. Badie, C. Joulaud, J. Eschbach, D. Rouxel, and C. Galez. In Situ Crystallization and Growth Dynamics of Acentric Iron Iodate Nanocrystals in W/O Microemulsions Probed by Hyper-Rayleigh Scattering Measurements. *The Journal of Physical Chemistry C*, pages 1098–1101.
- [195] L. Le Xuan, C. Zhou, A. Slablab, D. Chauvat, C. Tard, S. Perruchas, T. Gacoin, P. Villeval, and J.F. Roch. Photostable second-harmonic generation from a single KTiOPO₄ nanocrystal for nonlinear microscopy. *Small*, 4(9):1332–1336, 2008.
- [196] A.V. Kachynski, A.N. Kuzmin, M. Nyk, I. Roy, and P.N. Prasad. Zinc oxide nanocrystals for nonresonant nonlinear optical microscopy in biology and medicine. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(29):10721–10724, 2008.
- [197] C.L. Hsieh, R. Grange, Y. Pu, and D. Psaltis. Three-dimensional harmonic holographic microscopy using nanoparticles as probes for cell imaging. *Optics Express*, 17(4):2880–2891, 2009.
- [198] Y. Nakayama, P.J. Pauzauskie, A. Radenovic, R.M. Onorato, R.J. Saykally, J. Liphardt, and P. Yang. Tunable nanowire nonlinear optical probe. *Nature*, 447(7148):1098–1101, 2007.
- [199] G.H. Patterson and D.W. Piston. Photobleaching in two-photon excitation microscopy. *Biophysical journal*, 78(4):2159–2162, 2000.
- [200] R.M. Dickson, A.B. Cubitt, R.Y. Tsien, and WE Moerner. On/off blinking and switching behaviour of single molecules of green fluorescent protein. *Nature*, 388(6640):355–358, 1997.
- [201] J. Extermann, L. Bonacina, E. Cuña, C. Kasparian, Y. Mugnier, T. Feurer, and J.P. Wolf. Nanodoublers as deep imaging markers for multi-photon microscopy. *Optics Express*, 17(17):15342–15349, 2009.

- [202] L.L. Beecroft and C.K. Ober. Nanocomposite materials for optical applications. *Chemistry of materials*, 9(6):1302–1317, 1997.
- [203] M. Alexe and D. Hesse. Self-assembled nanoscale ferroelectrics. *Journal of Materials Science*, 41(1):1–11, 2006.
- [204] http://www.insp.jussieu.fr/webornano/ressources/2008/presentations_ecole/Or-Nano%20Ravaine.pdf.
- [205] E.V. Rodriguez, C.B. Araújo, A.M. Brito-Silva, VI Ivanenko, and AA Lipovskii. Hyper-Rayleigh scattering from BaTiO₃ and PbTiO₃ nanocrystals. *Chemical Physics Letters*, 467(4-6):335–338, 2009.
- [206] J.P. Jolivet, C. Froidefond, A. Pottier, C. Chanéac, S. Cassaignon, E. Tronc, and P. Euzen. Size tailoring of oxide nanoparticles by precipitation in aqueous medium: a semi-quantitative modelling. *Journal of Materials Chemistry*, 14(21):3281–3288, 2004.
- [207] J.P. Jolivet, M. Henry, and J. Livage. De la solution à l’oxyde. *EDP Sciences*, 1994.
- [208] A. Nanni and L. Dei. Ca (OH)₂ nanoparticles from W/O microemulsions. *Langmuir*, 19(3):933–938, 2003.
- [209] G.D. Rees, R. Evans-Gowing, S.J. Hammond, and B.H. Robinson. Formation and morphology of calcium sulfate nanoparticles and nanowires in water-in-oil microemulsions. *Langmuir*, 15(6):1993–2002, 1999.
- [210] I. Capek. Preparation of metal nanoparticles in water-in-oil (W/O) microemulsions. *Advances in colloid and interface science*, 110(1-2):49–74, 2004.
- [211] S. Abel, F. Sterpone, S. Bandyopadhyay, and M. Marchi. Molecular Modeling and Simulations of AOT- Water Reverse Micelles in Isooctane: Structural and Dynamic Properties. *Journal of Physical Chemistry B*, 108(50):19458–19466, 2004.
- [212] M.G. Spirin, S.B. Brichkin, and V.F. Razumov. Growth kinetics for AgI nanoparticles in AOT reverse micelles: Effect of molecular length of hydrocarbon solvents. *Journal of colloid and interface science*, 326(1):117–120, 2008.
- [213] MA Lopez-Quintela, C. Tojo, MC Blanco, L. Garcia Rio, and JR Leis. Microemulsion dynamics and reactions in microemulsions. *Current opinion in colloid & interface science*, 9(3-4):264–278, 2004.
- [214] F. Rauscher, P. Veit, and K. Sundmacher. Analysis of a technical-grade W/O-microemulsion and its application for the precipitation of calcium carbonate nanoparticles. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 254(1-3):183–191, 2005.

- [215] Y. Ding, X. Liu, and R. Guo. Shape evolution of Cu₂S nanostructures in Triton X-100/cyclohexane/water reverse micelles. *Materials Research Bulletin*, 43(3):748–758, 2008.
- [216] M. Ristic and S. Music. Formation of porous [alpha]-Fe₂O₃ microstructure by thermal decomposition of Fe (IO₃)₃. *Journal of alloys and compounds*, 425(1-2):384–389, 2006.
- [217] H. Miyamoto, R. Miyamoto, C. Guminski, M. Salomon, C. Balarew, EV Zagnit’ko, J. Eysseltova, J.J. Counieux, et al. IUPAC-NIST Solubility Data Series. 85. Transition and 12–14 Main Group Metals, Lanthanide, Actinide, and Ammonium Halates. *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 37:933, 2008.
- [218] IL Lehr, SB Saidman, and PC Schulz. Iron dissolution in aqueous AOT solution. *Journal of colloid and interface science*, 306(2):323–327, 2007.
- [219] J. Oshitani, I. Hatai, M. Yoshida, and K. Gotoh. Effects of Fe-AOT complex on the properties of iron oxide particles formed by an AOT isooctane/water emulsion system. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 3(3):250–254, 2008.
- [220] A.J. Zarur, H.H. Hwu, and J.Y. Ying. Reverse microemulsion-mediated synthesis and structural evolution of barium hexaaluminate nanoparticles. *Langmuir*, 16(7):3042–3049, 2000.
- [221] M. Roth and R. Hempelmann. Synthesis of nanocrystalline NH₄MnF₃. A preparation route to produce size-controlled precipitates via microemulsion systems. *Chemistry of Materials*, 10(1):78–82, 1998.
- [222] H. Wang, ECY Yan, E. Borguet, and KB Eisenthal. Second harmonic generation from the surface of centrosymmetric particles in bulk solution. *Chemical physics letters*, 259(1-2):15–20, 1996.
- [223] J. Shan, JI Dadap, I. Stiopkin, GA Reider, and TF Heinz. Experimental study of optical second-harmonic scattering from spherical nanoparticles. *Physical Review A*, 73(2):023819, 2006.
- [224] F.W. Vance, B.I. Lemon, J.A. Ekhoﬀ, and J.T. Hupp. Interrogation of nanoscale silicon dioxide/water interfaces via hyper-Rayleigh scattering. *The Journal of Physical Chemistry B*, 102(11):1845–1848, 1998.
- [225] DV Petrov, BS Santos, GAL Pereira, and C. de Mello Donegá. Size and Band-Gap Dependences of the First Hyperpolarizability of Cd x Zn_{1-x} S Nanocrystals. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(21):5325–5334, 2002.
- [226] E. Shaviv and U. Banin. Synergistic effects on second harmonic generation of hybrid CdSe- au nanoparticles. *ACS nano*, 4(3):1529–1538, 2010.

- [227] Y. Pu, R. Grange, C.L. Hsieh, and D. Psaltis. Nonlinear optical properties of core-shell nanocavities for enhanced second-harmonic generation. *Physical review letters*, 104(20):207402, 2010.
- [228] R.E. Sykora, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, and T.E. Albrecht-Schmitt. Structural Modulation of Molybdenyl Iodate Architectures by Alkali Metal Cations in $\text{AMoO}_3(\text{IO}_3)$ ($\text{A} = \text{K}, \text{Rb}, \text{Cs}$): A Facile Route to New Polar Materials with Large SHG Responses. *Journal of the American Chemical Society*, 124(9):1951–1957, 2002.
- [229] T.C. Shehee, R.E. Sykora, K.M. Ok, P.S. Halasyamani, and T.E. Albrecht-Schmitt. Hydrothermal preparation, structures, and NLO properties of the rare earth molybdenyl iodates, $\text{RE}(\text{MoO}_2)(\text{IO}_3)_4(\text{OH})$ [$\text{RE} = \text{Nd}, \text{Sm}, \text{Eu}$]. *Inorganic chemistry*, 42(2):457–462, 2003.
- [230] G. Guo, F. Gu, Z. Wang, and H. Guo. Synthesis and characterization of $\text{La}_2(\text{CO}_3)_3$ nanostructures in the triton x-100/cyclohexane/water reverse micelles. *Journal of crystal growth*, 277(1-4):631–635, 2005.
- [231] FJ Arriagada and K. Osseo-Asare. Controlled hydrolysis of tetraethoxysilane in a nonionic water-in-oil microemulsion: a statistical model of silica nucleation. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 154(3):311–326, 1999.
- [232] H. Althues, P. Simon, and S. Kaskel. Transparent and luminescent YVO_4 : Eu/polymer nanocomposites prepared by in situ polymerization. *Journal of Materials Chemistry*, 17(8):758–765, 2006.
- [233] H. Althues, R. Palkovits, A. Ruplecker, P. Simon, W. Sigle, M. Bredol, U. Kynast, and S. Kaskel. Synthesis and characterization of transparent luminescent $\text{ZnS}:\text{Mn}/\text{PMMA}$ nanocomposites. *Chemistry of materials*, 18(4):1068–1072, 2006.
- [234] LM Gan and CH Chew. W/O microemulsion of polymerizable components. *Journal of dispersion science and technology*, 5(2):179–191, 1984.
- [235] J. Liu, CH Chew, LM Gan, WK Teo, and LH Gan. Synthesis of monodisperse polystyrene microlatexes by emulsion polymerization using a polymerizable surfactant. *Langmuir*, 13(19):4988–4994, 1997.
- [236] F.M. Pavel and R.A. Mackay. Reverse micellar synthesis of a nanoparticle/polymer composite. *Langmuir*, 16(23):8568–8574, 2000.
- [237] L Badie Y Mugnier C Barthod C Galez S Wiebel B Chambion, L Goujon and C Venet. Optimization of the piezoelectric response of 0-3 composites: a modeling approach. *Smart Materials and Structure* 20: 115006, 2011.

- [238] Laurent Badie. Simulation par éléments finis des propriétés électromécaniques de nanocomposites. *rapport d'activité interne - laboratoire symme*, 30 juillet 2010.
- [239] T. Mori and K. Tanaka. Average stress in matrix and average elastic energy of materials with misfitting inclusions. *Acta metallurgica*, 21(5):571–574, 1973.
- [240] RE Newnham, DP Skinner, and LE Cross. Connectivity and piezoelectric-pyroelectric composites. *Materials Research Bulletin*, 13(5):525–536, 1978.
- [241] H. Banno and S. Saito. Piezoelectric and dielectric properties of composites of synthetic rubber and PbTiO_3 or PZT. *Japanese Journal of Applied Physics Supplement*, 22:67–69, 1983.
- [242] F. Levassort, M. Lethiecq, D. Certon, and F. Patat. A matrix method for modeling electroelastic moduli of 0-3 piezo-composites. *Ultrasonics, Ferroelectrics and Frequency Control, IEEE Transactions on*, 44(2):445–452, 1997.
- [243] R. Guinovart-Dáz, R. Rodríguez-Ramos, J. Bravo-Castillero, F.J. Sabina, J.A. Otero-Hernández, and G.A. Maugin. A recursive asymptotic homogenization scheme for multi-phase fibrous elastic composites. *Mechanics of materials*, 37(11):1119–1131, 2005.
- [244] R. Hill. A self-consistent mechanics of composite materials. *Journal of the Mechanics and Physics of Solids*, 13(4):213–222, 1965.
- [245] M.L. Dunn and M. Taya. An analysis of piezoelectric composite materials containing ellipsoidal inhomogeneities. *Proceedings of the Royal Society of London. Series A: Mathematical and Physical Sciences*, 443(1918):265, 1993.
- [246] G.M. Odegard. Constitutive modeling of piezoelectric polymer composites. *Acta materialia*, 52(18):5315–5330, 2004.
- [247] KY Lee and DR Paul. A model for composites containing three-dimensional ellipsoidal inclusions. *Polymer*, 46(21):9064–9080, 2005.
- [248] Y. Lin and H.A. Sodano. A double inclusion model for multiphase piezoelectric composites. *Smart Materials and Structures*, 19:035003, 2010.
- [249] P. Gaudenzi. On the electromechanical response of active composite materials with piezoelectric inclusions. *Computers & structures*, 65(2):157–168, 1997.
- [250] A. Agbossou, H.N. Viet, and J. Pastor. Homogenization techniques and application to piezoelectric composite materials. *International Journal of Applied Electromagnetics and Mechanics*, 10(5):391–404, 1999.
- [251] E. Lenglet, A.C. Hladky-Hennion, and J.C. Debus. Numerical homogenization techniques applied to piezoelectric composites. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 113:826, 2003.

- [252] C. Andrews, Y. Lin, and HA Sodano. The effect of particle aspect ratio on the electroelastic properties of piezoelectric nanocomposites. *Smart Materials and Structures*, 19:025018, 2010.
- [253] K.S. Maxwell, J.D. Whitcomb, Z. Ounaies, and A. Barhoumi. Finite element analysis of a three-phase piezoelectric nanocomposite. *Journal of Intelligent Material Systems and Structures*, 21(11):1073, 2010.
- [254] CT Sun and RS Vaidya. Prediction of composite properties from a representative volume element. *Composites Science and Technology*, 56(2):171–179, 1996.
- [255] Y. Lambert. Étude de films nanocomposites LiIO_3 /laponite pour l’optique guidée et l’optique non linéaire. Thèse de l’Université de Savoie soutenue le 24 janvier 2008.
- [256] Mouhammad Ibrahim. Simulation et élaboration de nanocomposites à propriétés piézoélectriques. *rapport de DEA Plasmas, Optique, Electronique et Microsystèmes*, Nancy I, juillet 2008.
- [257] C. Jean-Mistral. Récupération d’énergie mécanique par polymères électroactifs pour microsystèmes autonomes communicants. Thèse De l’Université Joseph-Fourier - Grenoble I, soutenue le 8 Octobre 2008.
- [258] D. Rouxel, J. Eschbach, B. Vincent, and R. Kouitat. Nanocomposite PMMA/ SiO_2 : Brillouin scattering and tribological study. *International Journal of Surface Science and Engineering*, 4(4):322–336, 2010.
- [259] JK Krüger, U. Müller, R. Bactavatchalou, D. Liebschner, M. Sander, W. Possart, C. Wehlack, J. Baller, and D. Rouxel. Mechanical interphases in epoxies as seen by nondestructive high-performance brillouin microscopy. *Adhesion*, pages 125–142, 2005.
- [260] J. Mainka, L. Le Brizoual, JK Krüger, O. Elmazria, B. Vincent, D. Rouxel, P. Alnot, and R. Sanctuary. Mapping of microwave-induced phonons by-brillouin spectroscopy: Hypersound in ZnO on silicon. In *Journal de Physique IV (Proceedings)*, volume 129, pages 61–63, 2005.
- [261] D.S. Fryer, P.F. Nealey, and J.J. de Pablo. Thermal probe measurements of the glass transition temperature for ultrathin polymer films as a function of thickness. *Macromolecules*, 33(17):6439–6447, 2000.
- [262] X.L. Ji, J.K. Jing, W. Jiang, and B.Z. Jiang. Tensile modulus of polymer nanocomposites. *Polymer Engineering & Science*, 42(5):983–993, 2002.
- [263] L. Vaccarini. Thèse de l’université de Montpellier II soutenue en 2000.

Résumé : Le développement de nouveaux capteurs, transducteurs et de dispositifs intégrés optoélectroniques et piézo-électriques nécessite l'élaboration de nouveaux matériaux avec des propriétés mécaniques, optiques et électriques couplées. Dans cette perspective, les nanocomposites à base de nanocristaux inorganiques non centrosymétriques dispersés dans une matrice polymère peuvent donner à la fois des propriétés piézoélectriques et optiques non-linéaires. Cependant, la dispersion et l'orientation des nanocristaux dans la matrice sont primordiales si on souhaite un comportement collectif des nanocristaux individuels et des propriétés résultantes significatives. Dans ce travail, nous avons utilisé des cristaux d'iodate de fer ($\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$) comme nano-charges inorganiques et le PMMA/ PTMPTA comme matrice polymère. La réponse optique non-linéaire du $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ est comparable à celle des cristaux les plus efficaces tels que BaB_2O_4 et LiNbO_3 . Le comportement piézoélectrique du matériau massif n'étant pas référencé, sa structure cristalline laisse toutefois envisager des propriétés piézoélectriques intéressantes. Par ailleurs, la matrice polymère a été choisie pour sa simplicité d'utilisation et de production, son coût relativement faible, sa versatilité et sa facilité de mise en forme. Les nanocomposites peuvent être élaborés par deux voies différentes : la première consiste à disperser mécaniquement des nanocristaux fonctionnalisés dans un polymère ou dans un solvant de polymère approprié et la deuxième concerne la polymérisation *in-situ* de microémulsions composées du monomère liquide. Les synthèses en microémulsions inverses ont été privilégiées pour d'une part élaborer des nanocristaux d'iodate de fer de taille et de forme contrôlées puis, d'autre part, photo-polymériser des couches minces déposées à la tournette. Un aspect très original de ce travail consiste en l'utilisation de la Diffusion Hyper-Rayleigh pour étudier *in-situ* les cinétiques de cristallisation des particules d'iodate de fer en fonction des conditions expérimentales de synthèse à savoir, la température et la composition des microémulsions. Cette technique qui consiste à détecter les réponses optiques non-linéaires des suspensions de nanoparticules en microémulsions a été combinée avec d'autres méthodes expérimentales plus classiques comme la diffraction des rayons X, la diffusion dynamique de la lumière et la microscopie électronique en transmission. Cela a permis d'élucider les mécanismes de croissance des nanocristaux d'iodate de fer en microémulsions inverses. Par la suite, des couches minces nanocomposites ont été préparées après orientation sous champs électriques des nanocristaux polaires dispersés dans le MMA. Les caractérisations mécaniques, optiques non linéaires et piézoélectriques de ces couches sont encourageantes.

Mots-clés : Microémulsions, nanocristaux inorganiques, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, nanocomposites, piézoélectricité, optique non-linéaire, polymérisation *in-situ*.

Abstract: The development of new sensors, transducers and integrated optoelectronic and piezoelectric devices requires the preparation of new materials that link mechanical, optical and electrical properties. In this perspective, it is expected that nanocomposite materials with inclusions of acentric inorganic nanocrystals in a polymer matrix will give rise to both piezoelectric and nonlinear optical (NLO) properties. Dispersion and orientation of nanocrystals in the polymer matrix are however crucial to obtain a collective response of individual nanocrystals and significant resultant properties. In this work, iron iodate ($\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$) nanocrystals were used as nanofillers of a PMMA / PTMPTA polymer matrix. The nonlinear optical response of $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$ is comparable to the most effective NLO crystals such as LiNbO_3 and BaB_2O_4 . Good piezoelectric properties are also expected due to the material crystalline structure. Moreover, the polymer matrix was chosen for its ease of use and production, its relatively low cost, versatility and ease in shaping. Elaboration of nanocomposites is usually based on two different experimental procedures: mechanical dispersion of functionalized nanocrystals in a suitable polymer or polymer solvent is a first route whereas *in-situ* polymerization of reverse microemulsions for which a liquid monomer is the oil phase is the second one. Water-in-Oil (W/O) microemulsions were preferred in order to control the size and shape of as-obtained iron iodate nanocrystals and then to polymerize spin-coated thin films. A very original aspect of this work is the implementation of the Hyper-Rayleigh Scattering technique to probe *in-situ* the crystallization kinetics of iron iodate nanoparticles according to the experimental conditions (synthesis temperature and microemulsions composition). Detection of the second-harmonic scattered light combined with more conventional experimental techniques such as X-ray diffraction, dynamic light scattering and Transmission Electron Microscopy allowed us to understand the growth mechanisms of iron iodate nanocrystals in W/O microemulsions. Nanocomposite thin films were then spin-coated after electric fields orientation of dispersed polar nanocrystals in MMA. Mechanical, non-linear optical and piezoelectric properties of these films gave encouraging results.

Key words: Microemulsions, inorganic nanocrystals, $\text{Fe}(\text{IO}_3)_3$, nanocomposites, piezoelectricity, non-linear optics, *in-situ* polymerization.